

The invention relates to oxidation and bleaching systems consisting of: A) a component that enzymatically generates peroxide or superoxide or another reactive oxygen species (ROS), which slowly and continuously provides said (ROS) and B) a special precursor component, which is either formed enzymatically or represents an oxidizable compound or a reactive compound in relation to (A). The special precursor component in (B) consists of either: 1) special compounds that can release NO, NO⁺ or NO⁻ enzymatically or in situ, which together with (A) form reactive nitrogen species (RNS), such as e.g. peroxynitrite or the corresponding protonated acidic form or 2) dicyclopentadienyl transition metal complexes, which can activate the peroxide provided by (A), or 3) special organosulphonic acids or activated sulphite, which can generate e.g. dioxiranes in conjunction with (A) and ketones.

A system for oxidation or bleaching comprises components slowly and continuously enzymatically generating peroxide, superoxide or other reactive oxygen species (ROS), and a specified precursor which is either formed enzymatically or is an oxidizable or (A)-reactable compound. Oxidation or bleaching systems, comprising: (a) components slowly and continuously enzymatically generating peroxide, superoxide or other reactive oxygen species (ROS); and (b) a precursor which is either formed enzymatically or is an oxidizable or (a)-reactable compound comprising either: (i) compounds which enzymatically or in-situ set free NO, NO⁺ or NO⁻ which react with (a) to form reactive nitrogen species (RNS) (e.g. peroxynitrites or the corresponding protonated acids); (ii) dicyclopentadienyl-transition metal complexes which can activate peroxides produced by (a); or (iii) organosulfonic acids or activated sulfites which can be generated in association with (a) and ketones, e.g. dioxiranes.



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 26 988 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 12 P 3/00
C 12 P 17/02
D 21 C 3/22
C 12 S 3/08

21 Aktenzeichen: 101 26 988.9
22 Anmeldetag: 5. 6. 2001
43 Offenlegungstag: 12. 12. 2002

DE 101 26 988 A 1

71 Anmelder:
Call, Krimhild, 52531 Übach-Palenberg, DE

72 Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Enzymatische Systeme zur Generierung aktiver Sauerstoffspezies zur Reaktion mit anderen Percursern zur Oxidation und/oder Bleiche
- 57 Es werden Oxidations- und Bleichsysteme beschrieben, bestehend aus:
- A) einer enzymatisch Peroxid oder Superoxid oder andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) generierenden Komponente, das diese (ROS) langsam und kontinuierlich zur Verfügung stellt und
 - B) einer speziellen Precursor-Komponente, die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt, wobei die spezielle Precursor-Komponente in (B) aus entweder:
 - 1) speziellen Verbindungen besteht, die enzymatisch oder in situ NO, NO⁺ oder NO⁻ freisetzen können, welche mit (A) reaktive Stickstoffspezies (RNS) bilden wie z. B. Peroxynitrite oder die entsprechende protonierte Säureform oder
 - 2) aus Dicyclopentadienyl Übergangsmetall-Komplexen besteht, die das durch (A) zur Verfügung gestellte Peroxid aktivieren können oder
 - 3) aus speziellen Organosulfonsäuren oder aktiviertem Sulfit besteht, welche in Verbindung mit (A) und Ketonen z. B. Dioxirane generieren können.

DE 101 26 988 A 1

Beschreibung

- [0001] Es ist bekannt, dass Enzyme wie z. B. Glukoseoxidase (GOD), die aus Glukose H_2O_2 bilden können, dieses H_2O_2 für Enzyme (Oxidoreduktasen), z. B. bestimmten Peroxidasen wie Manganperoxidasen (MnPs) zur Verfügung stellen, mit dessen Hilfe die Peroxidase entsprechende Substrate oxidieren kann.
- [0002] Der Hauptgrund zur enzymatischen Generierung von Peroxid, anstatt der normalerweise billigeren direkten Zugabe von Peroxid (H_2O_2), ist die Sensitivität solcher Enzyme gegenüber hohen Peroxidkonzentrationen.
- [0003] Darüber hinaus bestehen diese Systeme zwar aus einem reaktiven Sauerstoff generierenden Bestandteil (Peroxid); dieses Peroxid dient aber nicht direkt als Oxidants für das Substrat, welches dann zum eigentlichen Oxidants würde, sondern das Substrat wird mittels der Peroxidase oxidiert und bildet dann in der Regel das Endprodukt.
- [0004] Aus vielen Reaktionen ist bekannt, z. B. von bestimmten Epoxidierungsreaktionen mit Dioxiran, welches z. B. aus bestimmten Persäuren und Aceton gebildet wird, dass man sehr große Mengen von Persäuren und Aceton benötigt, um zufriedenstellende Epoxidierungen zu erhalten, dass aber bei langsamer und kontinuierlicher Zugabe der Dioxiranbildungs-Komponenten eine wesentlich geringere Menge benötigt wird bei zum Teil besserer Selektivität und Performance. Deshalb ist es für viele Oxidationsreaktionen sehr wichtig und oft eine zwingende Voraussetzung für die kommerzielle Anwendbarkeit (z. B. auch bei der Delignifizierung von Zellstoff), das aktive Agens langsam, d. h. den entsprechenden Reaktionskinetiken angepasst und kontinuierlich zuzuführen.
- [0005] Diese Aufgabe wird durch die enzymatische Generierung in situ erfüllt, das heißt, das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, enzymatische Systeme zur Generierung von aktiven Sauerstoffspezies als eine Systemkomponente zur Verfügung zu stellen, wobei die wichtigste Eigenschaft dieser Systemkomponente die gerichtete und kontinuierliche zur Verfügungsstellung der genannten reaktiven Sauerstoffspezies ist.
- [0006] Als aktive Sauerstoffspezies oder reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) im Allgemeinen werden verstanden: Peroxid (H_2O_2) und Peroxidverbindungen, die Radikale: Superoxidradikal ($O_2^{\cdot -}$), Hydroxylradikal (OH^{\cdot}) Peroxylradikal ($ROOH^{\cdot}$), Alkoxyradikal (RO^{\cdot}) und Hydroxyperoxylradikal (HOO^{\cdot}), ebenfalls Ozon, Dioxetan, Dioxiran, Singuletsauerstoff und Peroxinitrit, welches allerdings auch zu den reaktiven Stickstoffverbindungen (RNS) gehört (siehe unten). Sauerstoff selbst kann aktiviert durch Enzyme oder Übergangsmetalle eine Rolle spielen. Des Weiteren ist es das Ziel der vorliegenden Erfindung eine Precursor-Komponente zur Verfügung zu stellen, welche durch die kontinuierlich gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies in das eigentliche Oxidants überführt wird.
- [0007] Diese Precursor-Substanzen können durch die reaktiven Sauerstoffspezies oxidierbare Substanzen, bzw. solche, die mit diesen spezifisch zu einem Oxidants reagieren, sein. Diese können dem Oxidationssystem zugegeben werden oder ebenfalls kontinuierlich enzymatisch generiert werden.
- [0008] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es also, ein Oxidationssystem zur Verfügung zu stellen, welches aus einem Bestandteil zur enzymatischen Generierung von reaktiven Sauerstoffspezies besteht und als zweiten Bestandteil Precursor-Substanzen enthält, durch deren Reaktion die eigentlichen Oxidantien gebildet werden, wobei mindestens ein Systembestandteil enzymatisch gebildet wird.
- [0009] Anwendungsgebiete dieser Oxidations- bzw. Bleichsysteme soll vor allem der Einsatz in der Zellstoffbleiche oder Holzstoffbleiche, der Einsatz zur oxidativen Behandlung von Abwässern aller Art, der Einsatz bei der Herstellung von Holzverbundstoffen, der Einsatz als enzymatisches Deinksystem, der Einsatz als oxidatives Agens bei der organischen Synthese, der Einsatz als Bleichsystem in Waschmitteln, der Einsatz als Bleichmittel oder Oxidationsmittel in der Textilindustrie (z. B. stone washing und Bleiche von Geweben) und der Einsatz bei der Kohleverflüssigung von Braun- oder Steinkohle sein, da diese neuen Systeme viele der Nachteile von rein chemischen Systemen (z. B. erhebliche Umweltprobleme) oder anderen enzymatischen Systemen (oft zu geringe Performance und hohe Kosten) nicht aufweisen. Dabei soll die Einsatzmöglichkeit der Systeme nicht auf diese Anwendungen beschränkt sein.
- [0010] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei Anwendung dieser erfindungsgemäßen Oxidations und/oder Bleichsysteme bestehend aus einer:
- A) enzymatisch Peroxid oder Superoxid oder andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) generierenden Komponente, das diese (ROS) langsam und kontinuierlich zur Verfügung stellt und
 - B) einer speziellen Precursor-Komponente, die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt, wobei die spezielle Precursor-Komponente in (B) aus entweder
 - 1) speziellen Verbindungen besteht, die enzymatisch oder in situ NO , NO^+ oder NO^- freisetzen können, welche mit (A) reaktive Stickstoffspezies (RNS) bilden wie z. B. Peroxynitrite oder die entsprechende protonierte Säureform oder;
 - 2) aus Dicyclopentadienyl Übergangsmetall-Komplexen besteht, die das durch (A) zur Verfügung gestellte Peroxid aktivieren können oder;
 - 3) aus speziellen Organosulfonsäuren oder aktiviertem Sulfit besteht, welche in Verbindung mit (A) und Ketonen, z. B. Dioxirane generieren können
- eine Delignifizierung von Zellstoff (erhebliche Reduktion der Kappazahl) erzielt wurde. Des Weiteren konnte überraschenderweise eine erhebliche Bleichwirkung bei der Bleiche von Holzstoffen und Bleiche von Stoffen nach Deinkingprozessen gefunden werden.
- [0011] Bei der oxidativen Behandlung von Abwässern, wie Abwässern aus der Holzstoffherstellung (Holzschliff, Refinerstoff), aus der Zellstoffindustrie und farbstoffbelasteten Abwässern, z. B. der Textilindustrie, konnte ebenso überraschenderweise eine oxidative Polymerisation von Lignin und/oder ligninähnlichen Stoffen und/oder Entfärbung nachgewiesen werden.
- [0012] Ebenfalls konnte diese oxidative Polymerisation von Lignin und/oder ligninähnlichen Stoffen überraschenderweise beim Einsatz bei der Herstellung von Holzverbundstoffen (Binder- und/oder Kleberherstellung durch oxidative Polymerisation der vorhandenen Polyphenylpropankörper) bestätigt werden.

[0013] Darüber hinaus konnte ebenso überraschenderweise eine Druckfarbenablösung beim Deinkprozess (wahrscheinlich durch Quellung der ligninhaltigen Altpapierfasern verursacht) nachgewiesen werden.

[0014] Ebenso wurde überraschenderweise Kohleverflüssigungseigenschaften bei der Behandlung von Braun- oder Steinkohle gefunden.

[0015] Daneben wurde ebenfalls überraschenderweise eine hohe und selektive Oxidationskraft beim Einsatz als "Oxidationsmittel" in der organischen Synthese, eine starke Bleichkraft beim Bleichmitteleinsatz in Waschmitteln und bei der generellen Bleiche von Textilgeweben bzw. bei der speziellen Bleiche beim Einsatz bei Stone-wash-Prozessen, nämlich als Ersatz für die mechanische Farberntfernung und/oder Nachbleiche bei diesen Prozessen, nachgewiesen.

Beschreibung der Sytembestandteile der enzymatische Systeme zur Generierung aktiver Sauerstoffspezies und deren Reaktion mit anderen Precursern zum Einsatz bei Oxidationen und/oder Bleiche

SYSTEMKOMPONENTE A

[0016] Systemkomponente (A) des erfindungsgemäßen Oxidations und/oder Bleichsystems beinhaltet eine: Enzymatisch Peroxid oder Superoxid oder andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) generierenden Komponente, das diese (ROS) langsam und kontinuierlich zur Verfügung stellt. Dabei sind als Enzyme besonders bevorzugt Oxidasen mit O₂ als Akzeptor der Klasse 1.1.3 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 55-60) wie z. B.:

Malate Oxidase 1.1.3.3, Glukose Oxidase (GOD) 1.1.3.4, Hexose oxidase 1.1.3.5, Cholesterol Oxidase 1.1.3.6, Arylalkohol Oxidase 1.1.3.7, L-Gluconolacton oxidase 1.1.3.8, Galactose Oxidase 1.1.3.9, Pyranose Oxidase 1.1.4.10, L-Sorbose oxidase 1.1.3.11, Alkohol oxidase 1.1.3.12, Choline Oxidase 1.1.3.17, Sekundäre Alkohol Oxidase 1.1.3.18, Glycerin-3-phosphat Oxidase 1.1.3.21, Xanthin Oxidase 1.1.3.22, Thiamin Oxidase 1.1.3.23, L-Galactonolacton Oxidase 1.1.3.24, Cellobiose Oxidase 1.1.3.25, Hydroxyphytanat Oxidase 1.1.3.27, N-Acetylhexosamin Oxidase 1.1.3.29, Polyvinylalkohol Oxidase 1.1.3.30 und Methanol Oxidase 1.1.3.31 und insbesondere bevorzugt GOD, Galaktose Oxidase, Alkohol Oxidase und Cellobiose Oxidase.

[0017] Als Substrate zur Generierung von Peroxid sind insbesondere die entsprechenden Enzymsubstrate, z. B. Glukose/GOD, Galaktose/Galaktose Oxidase, Äthanol/Alkohol Oxidase und Cellobiose/Cellobiose Oxidase bevorzugt.

[0018] Das Substrat Glukose (z. B. für die GOD) kann gegebenenfalls durch Amyloglucosidase und Stärke oder Glukosesirup o. ä. zur Verfügung gestellt werden.

[0019] Als enzymatisch Superoxid (O₂⁻) generierende Komponente wird bevorzugt, das in PCT/DE 98/01689 (WO 98/59108) mit Enzym-Komponenten-System (ECS) beschriebene System eingesetzt, inzwischen als "hydrolase mediated oxidation system → HOS-system" bezeichnet, bestehend aus folgenden Komponenten:

Systemkomponente 1 des HOS-systems: Eine oder mehrere Lipasen, bevorzugt aus der Gruppe der Triacylglycerinlipasen (3.1.1.3) oder eine oder mehrere Amidasen, bevorzugt aus der Gruppe der Amidasen (3.5.1.4), welche aus einer oder mehreren vorhandenen Fettsäuren (bevorzugt sind C₆ bis C₂₆, besonders bevorzugt C₈ bis C₁₆-Fettsäuren) (= Systemkomponente 2 des HOS-systems), sowie unter Vorhandensein von Oxidationsmitteln wie Peroxiden, bevorzugt H₂O₂ (= Systemkomponente 3 des HOS-systems) über die Bildung von Persäuren aus als weitere Komponente vorhandenen Ketonen (= Systemkomponente 4 des HOS-systems) reaktive Sauerstoffspezies z. B. Dioxirane produzieren können.

[0020] Bei Zugabe von geeigneten in Ein- oder Mehrzahl hydroxylierten Benzolen (Phenole, Hydrochinone) (bevorzugt 1,4 bzw. 2,5), die unterivatisiert sind oder mit allen möglichen Gruppen derivatisiert sein können, ebenso von aromatischen Hydroxycarbonsäuren, von Polyphenolen wie Lignine, Depside, Flavonoide, von anderen heterocyclische Aromaten oder Nichtaromaten, von nichtaromatischen cyclischen hydroxylierten Verbindungen, aus denen durch Oxidation Phenoxylradikale und/oder Sennichinone gebildet werden können, können durch Reduzierung von vorhandenem Sauerstoff Superoxidradikale entstehen. Solche Phenolverbindungen sind:

Als Systemkomponente 1 (HOS-system): Lipasen werden gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 306-337) bevorzugt Enzyme der Gruppe 3 (Hydrolasen) 3.1, 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 und 3.1.7 eingesetzt wie z. B.:

Carboxylester-Hydrolasen (3.1.1), Thiolesterhydrolasen (3.1.2), Phosphor-Monester-Hydrolasen (Phosphatasen) (3.1.3), Phosphorsäure Diester Hydrolasen (3.1.4), Diphosphorsäure-Monoester-Hydrolasen (3.1.7).

[0021] Davon ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Gruppe 3.1.1.3, Lipasen (Triacylglycerin Lipasen, Triglycerinacylhydrolasen).

[0022] Als weitere Enzyme werden solche, die Kohlenstoff/Stickstoffbindungen (C/N) spalten können (andere als Peptidbindungen), eingesetzt (3.5), besonders bevorzugt: Enzyme der Klasse 3.5.5.1 Nitrilasen, der Klasse 3.5.1.4 Amidasen und der Klasse 3.5 Acylasen.

[0023] Ebenso besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 3.4., welche hydrolytisch auf Peptidbindungen wirken: hier insbesondere der Klasse 3.4. 11-19, welche die Exopeptidasen umfassen und besonders bevorzugt die Klasse 3.4. 21-24 und 3.4. 99, welche die Endopeptidasen umfassen und hier insbesondere die Klasse der Serinproteinasen wie: Chymotrypsin (3.4.21.1); Trypsin (3.4.21.4); Subtilisin (3.4.21.62);

Endopeptidase K (3.4.21.64);

ebenso besonders bevorzugt die Klasse der Cystein Endopeptidasen wie:

Papain (3.4.22.2), Ficin (Ficin) (3.4.22.3); Bromelaine (3.4.22.32/3.4.22.33), ebenso

besonders bevorzugt die Klasse der Aspartic Endopeptidasen wie:

Pepsine (3.4.23.1/3.4.23.2); Renin (3.4.23.15), Aspergillopepsine (3.4.23.18/3.4.23.19),

Penicillopepsin (3.4.23.20); Rhizopuspepsin (3.4.23.21); Endothiapepsin (3.4.23.22);

Mucorpepsin (3.4.23.23); Candidapepsin (3.4.23.24), Saccharopepsin (3.4.23.25);

Rhodotorulapepsin (3.4.23.26); Physaropepsin (3.4.23.26); Acrocylindropepsin (3.4.23.28), Polyporopepsin (3.4.23.29); Pycnoporopepsin (3.4.23.30); Scytalidopepsin A/B (3.4.23.31/3.4.23.32), Xanthomona-pepsin (3.4.23.33);

und ebenso besonders bevorzugt die Klasse der Metalloendopeptidasen wie:

- 5 Microbial Collagenase (3.4.24.3); Gelatinase A/B (3.4.24.24/3.4.24.35); Thermolysin (3.4.24.27); Bacillolysin (3.4.24.28); Deuterolysin (3.4.24.39);

Als Systemkomponente 2 (HOS-system) werden bevorzugt Fettsäuren als Persäurequelle eingesetzt wie:

Gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren und mehrfach ungesättigte Fettsäuren.

[0024] Des Weiteren werden bevorzugt Ester als Persäurequelle eingesetzt, Fettsäureester und andere Ester wie:

- 10 Ester aus Mineralsäuren und Alkoholen und/oder Phenolen, aus Carbonsäuren und Alkoholen und/oder Phenolen wie z. B. besonders bevorzugt auch die Öle und/oder Fette und hier insbesondere die Monofettsäureester, die Difettsäureester und die Trifettsäureester oder Gemische aus diesen, weiterhin spezielle Lipasesubstrate wie Triacetin, Tributyrin, Trioc-tanoïn, Tridecanoïn etc.,

- 15 innere Ester von Hydroxycarbonsäuren (Lactone), Ester von Orthocarbonsäuren, Thiocarbonsäure-S-ester und Thiocar-bonsäure-O-ester und Polyester etc.

[0025] Als Öle/Fette sind besonders bevorzugt:

Anisöl, Melissenöl, Lorbeeröl, Rhizinusöl, Cedarwoodöl, Nelkenöl, Primelöl, Maisöl, Baumwollsamensöl, Kokosnußöl, Jojobaöl, Schmalzöl, Leinöl, Macadamianußöl, Mineralöl, Olivenöl, Orangenöl, Distelöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Weizenkeimöl, Erdnußöl, Sesamöl, Immersionsöl, Lebertranöl, andere Fischöle, Butterfett, Kakaubutter, Palmöl,

- 20 Milchfett, Pflanzenfette allgemein, Neutralöl, Avocadoöl, Nachtkerzenöl, Haselnußöl, Borretschöl, Mandelöl, Rapsöl etc.

[0026] Als wichtige Ester weiterhin besonders bevorzugt sind:

a) Ester von aliphatischen Säuren wie:

- 25 Methyl formate, Ethyl formate, Methyl acetate, Ethyl acetate, Propyl acetate, Isopropyl acetate, Butyl acetate, Iso-butyl acetate, Pentyl acetate, 2-Ethylhexyl acetate, Vinyl acetate; Ethylene glycol diacetate, Methoxyethyl acetate, 2-Ethoxyethyl acetate, 2-Butoxyethyl acetate, 2(2-Ethoxyethoxy)ethyl acetate, Benzyl acetate, Glyceryl acetate, Methyl propionate, Ethyl propionate, Glyceryl tripropionate, Methyl butyrate Ethyl butyrate, Butyl butyrate, Me-thyl isobutyrate, Ethyl isobutyrate, Isobutyl isobutyrate, Dimethyl adipate, Bis(2-ethylhexyl) adipate, Methyl stea-rate, Butyl stearate, Dodecyl stearate, Hexadecyl stearate Methyl acrylate, Ethyl acrylate, Butyl acrylate, 2-Ethyl-

- 30 hexyl acrylate, Methyl methacrylate;
b) Ester von aromatischen Säuren wie:
Methyl benzoate, Ethyl benzoate, Methyl salicylate, Ethyl salicylate, Phenyl salicylate, Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl)phthalate, Dimethyl isophthalate, Dimethyl terephthalate, Trimethyl trimellitate, Me-thyl anthranilate, Benzyl cinnamate.

[0027] Weiterhin besonders bevorzugt sind synthetische Detergentien (nichtionische Detergentien), die Fettsäurereste beinhalten können wie:

Polyoxyethylenesorbitan Ester wie bevorzugt Tween-Typen wie z. B.:

- 40 Tween 20, 21, 40, 60, 61, 65, 80, 81, 85 und Polyoxyethylen bis(Stearate)

und Span-Typen wie Span 20, 40, 60, 65, 80, 85

und Polyoxyethylene Ester wie z. B. Myrj-Typen wie

Myrj 45, 52, 53, 59 etc.

oder Sorbitan Ester wie:

- 45 Sorbitan Monolaurate, -Monooleate, -Monostearate, -Sesquioleate, -Trioleate, -Tristearate etc.

oder Sucrose Ester wie:

Sucrose palmitate-stearate 7, Sucrose dipalmitate 11, Sucrose palmitate-stearate 15

oder Polyoxyethylen Ether wie z. B. Brij-Typen wie:

Brij 30, 35, 52, 56, 58, 72, 76, 78, 92, 97, 99, 700, 721 etc.

- 50 oder Polyoxyethylene Ether wie z. B. Triton-Typen wie:

Triton X-100 (t-Octylphenoxypolyethoxyethanol), X-15, X-35, X-45, X-102, X-114, X-155, X-165, X-207, X-305, X-405, X-705, N-42, N-57, N-60, N-101, B-1956, CG-110, XL-80N, CI²-21, CF²-32, CI²-54, DI²-12, DI²-16, WR-1339 (Ty-loxapol)

oder Polyglycol Ether wie Tergitol-Typen wie:

- 55 Tergitol Type NP-4, NP-7, NP-9, NP-10, NP-35, NP-40, N-42, TMN-6, TMN-10, XD, XH, 15-S-5, 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, 15-S-15, 15-S-30, Min Foam 1x, Min Foam 2x etc.

[0028] Diese Substanzen können auch in Gemischen mit Fetten und/oder Fettsäuren und/oder Ester eingesetzt werden nur als Gemisch oder als Lösungsvermittler (Emulsifier) für diese Enzymsubstrate.

[0029] Als Lösungsvermittler im HOS-System werden ggf. Detergentien (Tenside/Emulgatoren) eingesetzt.

- 60 [0030] Als Gruppen dieser Verbindungen werden:

a) Nichtionische Tenside

b) Ionische Tenside:

b1) anionische Tenside

- 65 b2) kationische Tenside

c) Amphotere Tenside (Zwitterionische) und

d) Polymerverbindungs-Tenside

eingesetzt.

[0031] Besonders bevorzugt werden unter den nichtionischen Tensiden Verbindungen eingesetzt wie:

Fettsäureester von Alkoholen, Fettsäureester von Ethylenglycol, Fettsäureester von Propylenglycol, Fettsäureester von Glycerin (Polyglycerin), Fettsäureester von Sorbit, Fettsäureester von Pentaerythrit, Fettsäureester von Glycerinestern, von Essigsäure, Milchsäure und Citronensäure, Fettsäureester von Saccharose, Fettamide, Fettsäureamide, Fettsäurealkanolamide, Kondensierte Amide, Polyamide, weiterhin Ester wie:

Polyoxyethylene Ester, Polyoxyethylene Ether, Polyglycoether, Polyoxyethylenesorbitan Ester, Sorbitane Ester, Sucrose Ester und weiterhin:

Alkylpolyethylenglycol Ether, Alkylphenolpoly(ethylenglycol) Ether, Fettalkoholpolyglycol Ether, Ethylenoxid Blockpolymere, Propylenoxid Blockpolymere, Alkyldimethylamineoxide, Lanolin (Wollwachs), Bienenwachs, Walrat, Walrattersatz, Lamecreme HT (Gemisch aus Mono- und Diglyceriden von Citronensäureestern und Speisefetten), Tegomuls HT (Monoglycerid aus Stearinsäure), Cethylalkohol, Emulsan (Methyl Glucose Sequistearate), Ceralan (Polyglyceryl-3-Beeswax), Confonder (Sucrose Distearate), N,N-bis(3-D-Gluconamidopropyl)-Cholamide (BIGCHAP), Decanol-N-methylglucamide, n-Decyl- α -D-Glucopyranoside, n-Decyl- β -D-Glucopyranoside, n-Decyl- β -D-Maltopyranoside, Deoxy-BIGCHAP, n-Dodecyl- β -D-Glucopyranoside, n-Dodecyl- α -D-Maltoside, n-Dodecyl- β -D-Maltoside, Heptanoyl-N-methylglucamide, n-Heptyl- β -D-Glucopyranoside, N-Heptyl- β -D-Thioglucopyranoside, n-Hexyl- β -D-Glucopyranoside, Igepal CA-630, 1-Monooleoyl-racglycerol, Nonanoyl-N-methylglucamide, n-Nonyl- α -D-Glucopyranoside, n-Nonyl- β -D-Glucopyranoside, Octanoyl-N-methylglucamide, n-Octyl- α -D-Glucopyranoside, n-Octyl- β -D-Glucopyranoside, Octyl- β -D-Thiogalactopyranoside, Octyl- β -D-Thioglucopyranoside, n-Tetradecyl- β -D-Maltoside, n-Undecyl- β -D-Glucopyranoside.

[0032] Besonders bevorzugt werden unter den kationischen Tensiden Verbindungen eingesetzt wie:

Quartäre Ammoniumverbindungen, Fettaminsalze, Salze von Alkyldiaminen und Polyaminen, quartäre Amidoaminverbindungen, Alkylaminsalze von Ethern und Estern Alkylpyridiniumsalze, Alkylimidazoliumsalze, Alkylloxazoliumsalze, Aminoxide wie insbesondere:

Alkyltrimethylammoniumbromide, Benzalkonium Chloride, Benzethonium Chloride, Benzyltrimethyldecylammonium Bromide, Benzyltriethylhexadecylammonium Chloride, Benzyltrimethyltetradecylammonium Chloride, Benzyltrimethylammonium Methoxide, Cetyltrimethylammonium Bromide, Cetylpyridinium, Decamethonium Bromide, Dimethyldioctadecylammonium Bromide, Methylbenzethonium Chloride, Methyltrioctylammonium Chloride, N,N',N'-Polyoxyethylene(10)-N-tallow-1,3-diaminopropane, Cetylpyridinium Chloride, Cetyltrimethylammonium Bromide;

Besonders bevorzugt werden unter den anionischen Tensiden Verbindungen eingesetzt wie Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkanesulfonate, α -Olefin sulfonate, α -sulfo-Fettsäuren Methylester, Fettalkoholsulfate, Fettsäuresulfonate, Fettsäureestersulfonate Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate,

Oxoalkoholethersulfate wie insbesondere:

Aerosol 22, Aerosol-OT, Salze der Alginsäure, Salze der Caprylsäure, Salze der Cholsäure, Salze der Pektinsäure, 1-Decanesulfonsäure, Dehydrocholsäure, Deoxycholsäure, Dioctyl Sulfosuccinate, 1-Dodecanesulfonsäure, Glycocholsäure, Glycodeoxycholsäure, 1-Heptansulfonsäure, 1-Hexansulfonsäure, N-Laurylsarcosine, Lauryl Sulfate (Dodecyl sulfate), 1-Nonanesulfonsäure, 1-Octanesulfonsäure, 1-Pentansulfonsäure, Taurocholsäure, Taurodeoxycholsäure, Ochsen-galle, Zonyl FSA, Hyamine 1622, 2389, 3500, Dimethylbenzolsulfonsäure, Triisopropyl-naphthalenesulfonsäure, Triton 770, GR-SM, GR-7M, QS-15, QS-30, QS-44, XQS-20, W-30, X-151, X-200, X-301;

besonders bevorzugt werden unter den zwitterionischen Tensiden Verbindungen eingesetzt wie Alkylbetaine, Alkylsulfobetaine,

wie insbesondere:

CHAPS, CHAPSO; N-Decyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, N-Octadecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, N-Octyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, Phosphatidylcholine, N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate;

besonders bevorzugt werden unter den Polymerverbindungs-Tensiden Verbindungen eingesetzt wie:

Polyethyleneglycole (PEG) und Polypropylenglycole und deren Monomere:

Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polyethylenimine, Polyethylenoxide, Polydimethylsiloxane, Polyvinylpyrrolidone, allgemein Polysaccharide wie: Pflanzengummis, Xantane, Pektine, Stärke und deren Derivate, Amylopectine, Cellulose und deren Derivate, Glucane, Mannane, Algine, Galaktane, Arabane, Xylane, Glukane, Mannane und deren Derivate und Mischpolysaccharide, Cyclodextrine, Lignine, Ligninsulfonsäuren, Proteine wie Gelatine etc..

[0033] Als Systemkomponente 3 (HOS-system) (Oxidationsmittel: Peroxide oder Perverbindungen) werden bevorzugt Verbindungen wie:

Peroxid (H_2O_2), organische Peroxide und Perverbindungen, wie:

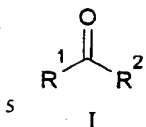
Perborate, Persulphate, Percarbonate, Perphosphate, Percarbamide, Perchlorate u. a. eingesetzt.

[0034] Als organische Peroxide werden bevorzugt eingesetzt Verbindungen wie:

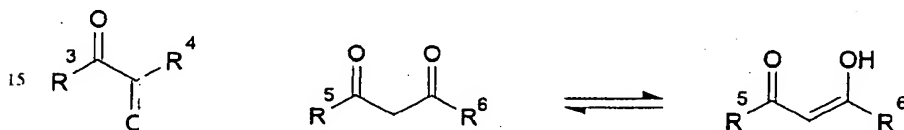
3-Chlorperoxybenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure-Mg-Salz, Di-tert.-butylperoxid, Lauroylperoxid, Dicumylperoxid, Ethylmethylketon-peroxid, Benzoylperoxid, Diperoxidodecandionsäure-Na-Salz u. a..

[0035] Ebenso können Kombinationen von auch in Waschmitteln benutzen Bleichaktivatoren wie TAED (Tetraacetylthyldiamin), TAGU (Tetraacetylglucuril) und iso-NOBS (Natrium-p-iso-nonanoyloxybenzolsulfonat) u. a. eingesetzt werden.

[0036] Als Systemkomponente 4 (HOS-system) (Ketone) werden besonders bevorzugt Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt.



- ✓ [0037] Die Reste R¹ und R² können gleich oder ungleich sein und aliphatische oder aromatische Gruppen darstellen. Weiterhin können die Reste R¹ und R² einen Ring bilden, der neben Kohlenstoff auch Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.
- 10 [0038] Besonders bevorzugt sind 1,2-Diketone (Formel II) und 1,3-Diketone (Formel III) bzw. Polyketone (Polyketide) sowie die tautomeren Enole (Formel IV),



20 II

III

IV

wobei die Reste R³ bis R⁶ jeweils wieder gleich oder ungleich sein können und aliphatische oder aromatische Gruppen darstellen können. Weiterhin können die Reste R³ und R⁴ und die Reste R⁵ und R⁶ einen gemeinsamen Ring bilden, der neben Kohlenstoff auch Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann.

- 25 [0039] Dabei ist die Möglichkeit der Tautomerisierung bzw. der Ausbildung eines Resonanzhybrides von besonderer Bedeutung.
- [0040] Neben allgemeinen Carbonylverbindungen sind besonders bevorzugt Ketone wie allgemein Hydroxyketone, α,β-ungesättigte Ketone, Oxicarbonsäuren, Chinone und Halogenketone.
- [0041] Daraus weiterhin besonders bevorzugt sind:
- 30 Aceton, Methyläthylketon, Diethylketon, Methyl-n-butylketon, Methyl-isobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, 2-Methylcyclohexanon, 3-Methylcyclohexanon, 4-Methylcyclohexanon, Dihydroxyacetone, Diacetyl (Monohydrat), Diacetyl (Dihydrat), Acetophenon, p-Hydroxyacetophenon, 1-Phenylbutan-3-on, Pentan-3-on, Heptan-4-on, Nonan-2-on, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclodecanon, Cyclododecanon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon, 3-Methylcyclohexanon, 4-Methylcyclohexanon, Cyclopentanon, 2-Methylcyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon, Dimethylketon, Ethylpropylketon, Methyläthylketon, Acethylacetone, Pinakolin, Methyl-isopropylketon, Methyl-isoamylketon, Ethyläthylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Methyl-vinylketon, Methyl-isopropenylketon, Mesityloxid, Isophoron, Hydroxyacetone, Methoxyacetone, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, Phenylacetone, Propiophenon, Benzophenon, Benzoin, Benzil, 4,4'-Dimethoxybenzil, 4'-Methoxyacetophenon, 3'-Methoxyacetophenon, O-Ethylbenzoin, (2-Methoxyphenyl)-acetone, (4-Methoxyphenyl)-acetone, Methoxy-2-propanon, Glyoxylsäure, Benzylglyoxylat, Benzylacetone, Benzylmethylketon, Cyclohexylmethylketon, 2-Decanon, Dicyclohexylketon, Diethylketon, Diisopropylketon, 3,3-Dimethyl-2-butanon, Isobutylmethylketon, Isopropylmethylketon,
- 35 2-Methyl-3-heptanon, 5-Methyl-3-heptanon, 6-Methyl-5-hepten-2-on, 5-Methyl-2-hexanon, 2-Nonaon, 3-Nonaon, 5-Nonaon, 2-Octanon, 3-Octanon, 2-Undecanon, 1,3-Dichloracetone, 1-Hydroxy-2-butanon, 3-Hydroxy-2-butanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 2-Adamantanon, Anthron, Bicyclo(3.2.0)hept-2-en-6-on, cis-Bicyclo(3.3.0)octan-3,7-dion, 1,4-Cyclohexandion, 1,4-Cyclohexandionmonooethylenketal, Dibenzosuberone, Ethyl-4-oxocyclohexancarboxylat, Fluoren-9-on, 1,3-Indandion, Methylcyclohexanon, Phenylcyclohexanon, 4-Propylcyclohexanon, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalinon, 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on, Benzylidenacetone, (R)-(-)-Carvon, (S)-(-)-Carvon, Curcumin, 2-Cyclohexen-1-on, 2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-on, 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on, Isophoron, α-Ionon, β-Ionon, 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on, 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on, 3-Methyl-3-penten-2-on, Methylvinylketon, (R)-(+)-Pulegon, Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on, 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion, 2-Acetylbenzoesäure, 1-Acetylnaphthalin, 2-Acetylnaphthalin, 3'-Aminoacetophenon, 4'-Aminoacetophenon, 4'-cyclohexylacetophenon, 3',4'-Diacetoxyacetophenon, Diacetylbenzol, 2',4'-Dihydroxyacetophenon, 2',5'-Dihydroxyacetophenon, 2',6'-Dihydroxyacetophenon, 3,4-Dimethoxyacetophenon, 2'-Hydroxyacetophenon, 4'-Hydroxyacetophenon, 3'-Methoxyacetophenon, 4'-Methoxyacetophenon, 2'-Methylacetophenon, 4'-Methylacetophenon, 2'-Nitroacetophenon, 3'-Nitroacetophenon, 4'-Nitroacetophenon, 4'-Phenylacetophenon, 3',4',5'-Trimethoxyacetophenon, 4'-Aminopropiophenon, Benzoylacetone, Benzoylpropionsäure, Benzylidenacetophenon, Cyclohexylphenylketon, Desoxybenzoin, 4',4'-Dimethoxybenzil, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, O-Ethylbenzoin, Ethylbenzoylacetat, Ethyl-(phenylglyoxylat), 4'-Hydroxypropiophenon, 1,3-Indandion, 1-Indanon, Isopropylphenylketon, 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-1-on, Methyl-phenylglyoxylat, Phenylglyoxylonitril, 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim, Propiophenon, Valerophenon, 2-Acetyl-γ-butyrolacton, 2-Acetylpyrrol, 1-Benzylpiperidin-4-on, Dehydracet-säure, 3,4-Dihydro-4,4-dimethyl-2H-pyran-2-on, 1,4-Dihydro-4-pyridinon, N-Ethoxycarbonyl-4-piperidinon, 2-Furylmethylketon, 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-pyran-4-on, 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyranon, 3-Indolylmethylketon, Isatin, 1-Methyl-4-piperidinon, Methyl-2-pyridylketon, Methyl-3-pyridylketon, Methyl-4-pyridylketon, Methyl-2-thienylketon, Phenyl-2-pyridylketon, Phenyl-4-pyridylketon, Tetrahydrofuran-2,4-dion, Tetrahydro-4H-pyran-4-on, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon, Xanthon, Acenaphthenchinon, Brenztraubensäure, (1R)-(-)-Campherchinon, (1S)-(+)-Campherchinon, 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon, 1,2-Dihydroxycyclobuten-3,4-dion, Ethyl-(2-amino-4-thiazolyl)-glyoxylat, Ethyl-(phenylglyoxylat), Ethylpyruvat, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 3-Methyl-2-oxo-buttersäure, 3-Methyl-2-oxo-

valeriansäure, 4-Methyl-2-oxo-valeriansäure, Methyl-phenylglyoxylat, 2-Oxobuttersäure, 2,3-Pentandion, 9,10-Phenanthrenchinon, Acetoacetanilid, 2-Acetyl- γ -buttersäurelacton, 2-Acetylcyclopentanon, Allyl-acetoacetat, Benzoylacetone, tert-Butylacetoacetat, 1,3-Cyclopentandion, Diethyl-3-oxoglutarat, Dimethyl-acetylsuccinat, Dimethyl-3-oxoglutarat, 1,3-Diphenyl-1,3-propanion, Ethyl-acetoacetat, Ethyl-benzoylacetat, Ethyl-butyrylacetat, Ethyl-2-oxocyclohexancarboxylat, Ethyl-2-phenylacetoacetat, Methylacetoacetat, 2-Methyl-1,3-cyclohexandion, 2-Methyl-1,3-cyclopentandion, Methyl-isobutyrylacetat, Methyl-3-oxopentanoat, Methylpivaloylacetat, 3-Oxoglutarsäure, Tetrahydrofuran-2,4-dion, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, 3-Benzoylpropionsäure, 1,4-Cyclohexandion, Dimethyl-acetylsuccinat, Ethyllävulinat, 2-Aminoanthrachinon, Anthrachinon, p-Benzochinon, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, Methyl-p-benzochinon, 1,4-Naphthochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion, 2-Benzoylbenzoesäure, 3-Benzoylpropionsäure, 5,6-Dimethoxyphthal-aldehydsäure, Glyoxylsäure, Lävulinssäure, Methyl-(trans-4-oxo-2-pentenoat), Phthalaldehydsäure, Terephthalaldehydsäure, Dibutylmaleinat, Dibutylsuccinat, Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Diethylacetamidomalonat, Diethyladipat, Diethyl-Benzylmalonat, Diethyl-butylmalonat, Diethylethoxymethylen-malonat, Diethylethylmalonat, Diethylfumarat, Diethylglutarat, Diethyl-isopropylidenmalonat, Diethyl-maleinat, Diethylmalonat, Diethyl-methylmalonat, Diethylloxalat, Diethyl-3-oxoglutarat, Diethyl-phenylmalonat, Diethylphthalat, Diethyl-pimelat, Diethyl-sebacat, Diethyl-suberat, Diethyl-succinat, Diisobutylphthalat, Dimethylacetylendicarboxylat, Dimethyl-acetylsuccinat, Dimethyladipat, Dimethyl-2-minoterephthalat, Dimethylfumarat, Dimethylglutaconat, Dimethylglutarat, Dimethylisophthalat, Dimethylmalonat, Dimethyl-methoxymalonat, Dimethyl-(methylen)succinat, Dimethylloxalat, Dimethyl-3-oxoglutarat, Dimethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylterephthalat, Ethylenglycoldiacetat, Ethylenglycoldimethacrylat, Monoethylfumarat, Monoethylmalonat, Monoethyladipat, Monomethylphthalat, Monomethylpimelat, Monomethylterephthalat, 1,2-Propylenglycoldiacetat, Triethylmethantricarboxylat, Trimethyl-1,2,3-propantricarboxylat, 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on, Allyl-acetoacetat, Allyl-(cyanacetat), Benzylacetoacetat, tert-Butylacetoacetat, Butylcyanacetat, Chlorogensäure-Hemihydrat, Cumarin-3-Carbonsäure, Diethylethoxycarbonylmethanphosphonat, Dodecylgallat, Dodecyl-3,4,5-trihydroxybenzoat, (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat, (2-Ethoxyethyl)acetat, Ethyl-(acetamidocyanacetat), Ethylacetoacetat, Ethyl-2-aminobenzoat, Ethyl-(3-aminopyrazol-4-carboxylat), Ethylbenzoylacetat, Ethylbutyrylacetat, Ethyl-cyanacetat, Ethyl-(2-cyan-3-ethoxyacrylat), Ethylcyanformiat, Ethyl-2-cyanpropionat, Ethyl-(3,3-diethoxypropionat), Ethyl-1,3-dithian-2-carboxylat, Ethyl-(2-ethoxyacetat), Ethyl-2-furancarboxylat, Ethylgallat, Ethyllävulinat, Ethylmandelat, Ethyl-2-methylactat, Ethyl-4-nitrocinnamat, Ethylloxamat, Ethyl-2-oxocyclohexancarboxylat, Ethyl-4-oxocyclohexancarboxylat, Ethyl-5-oxohexanoat, Ethyl-2-phenylacetoacetat, Ethyl-2-phenylacetoacetat, Ethyl-(phenylglyoxylat), Ethyl-4-piperidincarboxylat, Ethyl-2-pyridincarboxylat, Ethyl-3-pyridincarboxylat, Ethyl-4-pyridincarboxylat, Ethylpyruvat, Ethylthioglycolat, Ethyl-3,4,5-trihydroxybenzoat, (2-Hydroxyethyl)-methacrylat, (2-Hydroxypropyl)-methacrylat, 3-Indolacetat, (2-Methoxyethyl)-acetat, (1-Methoxy-2-propyl)-acetat, Methylacetoacetat, Methyl-2-aminoabenzozat, Methyl-3-aminocroconat, Methyl-cyanacetat, Methyl-(4-cyanbenzoat), Methyl-(4-formylbenzoat), Methyl-2-furancarboxylat, Methyl-isobutyrylacetat, Methyl-methoxyacetat, Methyl-2-methoxybenzoat, Methyl-3-oxopentanoat, Methyl-phenylglyoxylat, Methylphenylsulfonilacetat, Methylpivaloylacetat, Methyl-3-pyridincarboxylat, 5-Nitrofurfurylidendiacetat, Propylgallat, Propyl-3,4,5-trihydroxybenzoat, Methyl-(3-methylthiopropionat), Acetamid, Acetanilid, Benamid, Benzanilid, N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, Diethyltoluamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diphenylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylformanilid, N-Acetylthioharnstoff, Adipinsäurediamid, 2-Aminobenzamid, 4-Aminobenzamid, Bernsteinsäurediamid, Malonsäurediamid, N,N'-Methylendiacylamid, Oxalsäurediamid, Pyrazin-2-carbonsäureamid, Pyridin-4-carbonsäureamid, N,N,N',N'-Tetramethylbernsteinsäurediamid, N,N,N',N'-Tetramethylglutarsäurediamid, Acetoacetanilid, Benzohydroxamsäure, Cyanacetamid, 2-Ethoxybenzamid, Diethylacetamidomalonat, Ethyl-(acetamidocyanacetat), Ethylloxamat, Hippursäure-Na-Salz, N-(Hydroxymethyl)-acrylamid, L-(-) Michsäureamid, 2'-Nitroacetanilid, 3'-Nitroacetanilid, 4'-Nitroacetanilid, Paracetamol, Piperin, Salicylanilid, 2-Acetyl- γ -butyrolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton, Dihydrocumarin, 4-Hydroxycumarin, 2(5H)-Furanon, 2,5-Dihydro-5-methoxy-2-furanon, Phthalid, Tetrahydrofuran-2,4-dion, 2,2,6-Trimethyl-1,3-dioxin-4-on, γ -Valerolacton, 4-Amino-1,3-dimethyluracil, Barbitursäure, O-Benzoylooxycarbonyl-N-hydroxy-succinimid, Bernsteinsäureimid, 3,6-Dimethylpiperazin-2,5-dion, 5,5-Diphenylhydantoin, Ethyl-1,3-dioxoisindolin-2-carboxylat, 9-Fluorenylmethylsuccinimidyl-carbonat, Hydantoin, Maleinimid, 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 1-Methyl-2-pyrrolidon, Methyluracil, 6-Methyluracil, Oxindol, Phenytoin, 1(2H)-Phthalazinon, Phthalimid, 2,5-Piperazindion, 2-Piperidinon, 2-Pyrrolidon, Rhodanin, Saccharin, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid, 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-dimethoxy-chinazolin-2,4-dion, 1,5,5-Trimethylhydantoin, 1-Vinyl-2-pyrrolidon, Di-tert-butylidicarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Dimethyldicarbonat, Diphenylcarbonat, 4,5-Diphenyl-1,3-dioxol-2-on, 4,6-Diphenylhienon(3,4-d)-1,3-dioxol-2-on-5,5-dioxid, Ethylencarbonat, Magnesium-methoxidmethyl-carbonat, Monomethylcarbonat-Na-Salz, Propylencarbonat, N-Allylharnstoff, Azodicarbonsäurediamid, N-Benzylharnstoff, Biuret, 1,1'-Carbonyldiimidazol, N,N-Dimethylharnstoff, N-Ethylharnstoff, N-Formylharnstoff, Harnstoff, n-Methylharnstoff, N-Phenylharnstoff, 4-Phenylsemicarbazid, Tetramethylharnstoff, Semicarbazidhydrochlorid, Diethyl-azodicarboxylat, Methylcarbamiat, 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-ethanon, 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-ethanol.

[0042] Weiterhin bevorzugt sind Anhydride wie:

Benzocsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Crotonsäureanhydrid, cis-1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Di-tert-butylidicarbonat, Dimethyldicarbonat, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Epicon B4400, Essigsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Hexansäureanhydrid, Isatosäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, 3-Nitrophthalsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 2-Phenylbuttersäureanhydrid, Pivalinsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid.

[0043] Besonders bevorzugt sind Benzophenone wie:

- Benzophenon; 4-Aminobenzophenon, 2-Amino-5-chlorbenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, (S)-(-)-2-(N-Benzopropyl)-aminobenzophenon, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon, 4,4'-Bis-(diethylamino)-benzophenon, 3,4-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2-Chlorbenzophenon.
- [0044] Neben den genannten H_2O_2 und Superoxid generierenden Enzymsystemen kommen auch bevorzugt andere Enzyme aus der Klasse 1 (Oxidoreduktasen) gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24 bis 154) für diesen Zweck in Betracht, besonders bevorzugt Enzyme der Klassen:
- 10 Cellobiose:.. quinone-1-oxidoreductase 1.1.5.1, Bilirubinoxidase 1.3.3.5, Cytochromoxidase 1.9.3, Oxigenasen, Lipoxigenasen, Cytochrom P 450 Enzyme, 1.13, 1.14, Superoxiddismutase 1.15.11, Ferrioxidase, z. B. Ceruloplasmin 1.16.3.1 und insbesondere bevorzugt Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , $NADP^+$ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.
- 15 [0045] Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.
- 20 [0046] Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11., die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom C Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxidase (1.11.1.7) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan Peroxidase (1.11.1.13) und die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).

SYSTEMKOMPONENTE B

I: Generierung von Peroxynitrit etc.

- 30 [0047] Systemkomponente (B) der erfindungsmäßigen Oxidations und/oder Bleichsysteme besteht aus einer speziellen Precursor-Komponente die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf Systemkomponente (A) reaktive Verbindung darstellt, wobei die spezielle Precursor-Komponente in (B) aus:

- 35 D) speziellen Verbindungen besteht, die enzymatisch oder in situ NO , NO^+ oder NO^- freisetzen können, welche mit (A) reaktive Stickstoffspezies (RNS) bilden wie z. B. Peroxynitrit oder die korrespondierende wesentlich aktivere Säureform.

[0048] Aus der Literatur ist bekannt, dass Peroxynitrit aus $NO + Superoxid$, $NO^+ + H_2O_2$ und aus $NO^- + O_2$ gebildet werden kann.

- 40 [0049] Dabei ist Peroxynitrit im Alkalischen bei pH-Werten > 11 relativ stabil, während es (pK_a -Wert: 6.8) in Abhängigkeit vom pH-Wert zunehmend die protonierte Säure bildet, die ein sehr hohes Oxidationspotential (2.1V) hat, allerdings ebenfalls in Abhängigkeit zum pH-Wert nur eine Halbwertszeit von Sekunden besitzt, wobei bei Vorhandensein von oxidierbaren Substanzen Radikale entstehen; Thiole und viele andere Biomoleküle werden oxidiert oder der Zerfall in Nitrat oder Salpetersäure herrscht vor.

- 45 [0050] Die Säure, die in der aktivierten Transkonfiguration vorliegen kann, reagiert sehr schnell mit Metallkomplexen unter heterolischem Zerfall (NO_2^+ und OH^-), was eine starke Nitrierungsfähigkeit beinhaltet, was meistens unerwünscht ist.

[0051] Als Precursorstoffe zur Generierung von NO , NO^+ oder NO^- zur Reaktion mit Komponente (A) \rightarrow reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zur Herstellung von Peroxynitrit kommen folgende Stoffe mit Vorzug in Betracht:

- 50 O-Nitro und O-Nitroso-Verbindungen wie:
organische Nitrate/nitrite wie:
Glycerin trinitrat, Isosorbid-5-mononitrat, Isobutyl Nitrat, Isopentyl Nitrat, Ethyl Nitrit; Isobutyl Nitrit, Amyl Nitrit (Isopentyl Nitrit),
S-Nitro- und S-Nitrosoverbindungen wie Thionitrate und Thionitrite (S-Nitrosothiole) wie:
55 S-Nitroso-N-acetyl-D,L-penicillamin, S-Nitrosoglutathion, N-acetyl-S-nitrosopenicillaminyl-S-nitrosopenicillamin, S-Nitrosocystein,
N-Nitroso-Verbindungen wie:
N-Hydroxy-N-Nitrosamine; N-Nitrosamide, Nitrosoguanidine, N-Nitrosohydrazine und N-Nitrosimine wie:
N-Nitrosodimethylamin, N-methyl-N-nitrosoharnstoff, 1-Methyl-3-nitrosoguanidin, Streptozocin, N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin (Kupfertron).

- 60 [0052] Ebenso besonders bevorzugt sind Diazeniumdiolate (NONOate) wie:
Sper/NO, DEA/NO, DETA/NO (NOC-18), MAMA/NO (NOC-19), PAPA/NO (NOC-15), NOC-5, NOC-7, NOC-12, CNO-4 und CNO-5.

- [0053] Ebenso bevorzugt sind C-Nitro- und Nitrosoverbindungen wie:
65 4-Nitrophenol, 3-Nitropropionsäure, 2-Methyl-2-nitrosopropan, Phenyl-N-t-butyl Nitron.

[0054] Des Weiteren besonders bevorzugt sind Oxime wie:
NOR-3 und NOR-4 und heterocyclische NO Donatoren wie Sydnonimine wie:
Molsidomin, 3-Morpholinosydnonimin, N-Morpholino-N-nitrosaminoacetonitril/ γ -Cyclodextrin-Komplex.

[0055] Des Weiteren bevorzugt sind Oxadiazole (Furoxane), Oxatriazole und Oxatriazolimine wie:

4-Phenyl-3-furoxancarbonitril, GEA 3162, GEA 5024, GEA 5583 und

Nitroxyl-generierende Verbindungen wie:

Benzosulfohydroxamsäure (Piloty's Säure), Natriumtrioxotrinat (Angeli's Salz), Natrium Nitroxyl, Diazetidin-di-N-oxid, Cyanamid, Hydroxylamin, N-Hydroxyguanidin, N-Hydroxy-L-arginin.

[0056] Ebenso besonders bevorzugt sind anorganische NO Donatoren wie:

Natriumnitrit, Nitrosylhydrogensulfat, Peroxynitrit, Nitrosyltetrafluoroborat, Nitrosylchlorid, und Natriumazid.

[0057] Ebenso bevorzugt sind Übergangs-Metall nitrosyle wie

Natrium Nitroprussid, Dinitrosyl-Eisen-Cystein Komplex, Pentachloronitrosylruthenium Nitrosyl Komplexe von Eisen/Schwefel Clustern, und Pentacyanonitrosyl Komplexe von Molybdat, Manganat und Wolframat.

[0058] Der Einsatz von Natriumnitrit und HNO_3 zur Generierung von NO_2 oder der direkte Einsatz von NO_2 bei der vorbehandelnden Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff ist bekannt. Dieser Einsatz zielt auf eine Aktivierung des Zellstoffes, einen Schutz der Cellulose (Verhinderung des Festigkeitsverlustes des Zellstoffes) und auf eine Steigerung der Delignifizierung in den nachfolgenden Bleichschritten wie hauptsächlich O_2 -Delignifizierungsstufe oder Peroxidstufe, es handelt sich also um eine Vorbehandlung.

[0059] Diese Behandlung wird nahezu immer in der Kombination mit einer O_2 -Stufe angewendet.

[0060] Auch eine noch stärkere Nitrierung, als sie ohnehin bei der genannten Vorbehandlung auftritt, mit z. B. Nitrosylhydrogensulfat, dient dieser Vorbehandlung.

[0061] In keiner Weise wurde die Kombination von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) und reaktiven Stickstoffspezies (RNS) zur Bildung von Peroxynitrit etc. angestrebt oder durchgeführt, sodass das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren in keiner Weise tangiert wird.

[0062] Es ist auch generell bekannt, dass eine der üblichen chemischen Generierungen von Peroxynitrit über die Reaktion von Nitrit (z. B. Natriumnitrit) im Säuren mit H_2O_2 vonstatten gehen kann → Entstehung von NO und v. a. NO^+

[0063] Dabei wird so vorgegangen, dass angesäuertes Peroxid vorgeben wird, dann Nitrit und sofort mit Überschuss an NaOH die gebildete Säure in das im Alkalischen stabile Anion → Peroxynitrit (siehe oben) überführt wird.

[0064] Es wurde nun völlig überraschenderweise nachgewiesen, dass im Gegensatz zu chemisch generiertem Peroxynitrit und dessen Einsatz z. B. bei der Delignifizierung von Zellstoff unter (A) I alkalischen Bedingungen (Das Peroxynitrit-Anion hat auch eine relativ hohe Oxidationskraft), d. h. der alkalische Einsatz bei Generierung in situ direkt im Zellstoff, oder (B) II beim Einsatz direkt im Zellstoff, wobei Natriumnitrit und H_2O_2 bei pH 3 zusammengebracht werden und eine etwas langsamere Bildung von Peroxynitrit als unter "in situ" Bedingungen stattfindet; bei einer Generierung, bei der enzymatisch H_2O_2 , z. B. mit Glukose Oxidase (GOD) und Glukose) gebildet wird, d. h. kontinuierlich und langsam freigesetzt wird bei Gegenwart von Natriumnitrit und pH 4-4.5 (C) III eine wesentlich höhere Delignifizierung erreicht werden konnte und eine Nitrierung/Nitrosierung nahezu gänzlich verhindert werden konnte. Tabelle 1 zeigt die entsprechenden Ergebnisse:

Tabelle 1

Peroxynitritgen erierung	pH-Wert	% Delignifizierung
(A) Nitrit + H_2O_2 (alkalische Reaktion)	> 11	17%
(B) Nitrit + H_2C_2 (saure Reaktion) Generierung im Zellstoff	ca. 3	22%
(C) Nitrit + GOD + Glukose	ca. 4.5	30 %

Versuchsbedingungen: 4h, pH variabel, 50 °C, 12.5 % Stoffdichte des Zellstoffs,
Zellstoff: Sulfat (Softwood) O_2 -delignifiziert

[0065] Damit ist zum ersten Mal völlig überraschend nachgewiesen, dass wahrscheinlich die aktive protonierte Form von Peroxynitrit oder andere reaktive Stickstoffspezies (RNS) aus NO, NO^+ und kontinuierlicher Bildung von Reaktionspartnern wie z. B. H_2O_2 in der Lage sind mit sehr guter Performance Lignin abzubauen.

[0066] Es wurde ebenfalls völlig überraschend gefunden, dass, wenn man das oben beschriebene HOS-System (ohne Ketone) + geeigneter Hydrochinone oder Phenole wie v. a. 1,4-Dihydroxyphenole bzw. 2,5 Dihydroxyphenole (→ wahrscheinliche Bildung von Superoxid) und geeignete Peroxynitritprecursor-Verbindungen wie z. B. Natriumnitrit (NO , NO^+ -Bildung) zusammen gibt eine noch bessere Delignifizierung erreicht werden kann.

[0067] Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2

	Peroxyinitritgenerierung	pH-Wert	% Delignifizierung
5.	(B) Nitrit + H ₂ O ₂ * (saure Reaktion) Generierung in 1 Zell- stoff	ca. 3	22%
10			
15	HOS-System (alle Komponenten/ ohne Keton) + Hydrochinon + Nitrit	ca. 4.5-5	38%
20	HOS-System (alle Komponenten/ ohne Keton)	ca. 4.5	12.6%
25	HOS-System (nur) Lipase + Nitrit + H ₂ O ₂ *	ca. 4.5	20.5%
30	Versuchsbedingungen: wie Versuche in Tabelle 1 H ₂ O ₂ Konzentration im HOS System ca. 0.66 kg/ To Zellstoff H ₂ O ₂ Konzentration* = 5 kg/ To Zellstoff		
35	[0068] Es wurde weiterhin völlig überraschend festgestellt, dass bei Kombination von NO, NO ⁺ oder NO ⁻ generierenden Enzymsystemen wie Katalase/H ₂ O ₂ /Natriumazid oder Katalase/H ₂ O ₂ /Hydroxylamin (bzw. anstelle von Katalase Peroxidase) – wobei Na-azid und Hydroxylamin starke Inhibitoren für beide Enzyme sind – mit Komponente (A) z. B. GOD/Glukose oder HOS (ohne Keton) + Hydrochinon und/oder Phenol, d. h. bei gleichzeitiger kontinuierlicher Freisetzung von (ROS) = Peroxid bzw. Superoxid ebenfalls eine gute Ligninabbau-Performance erreicht werden kann.		
40	[0069] Die Delignifizierungswerte liegen hier im Bereich von 22–25%. [0070] Ein in der Literatur als Superoxid-generierendes System bekanntes Enzymsystem: Xanthinoxidase + Xanthin oder Acetaldehyd in Kombination mit SNAP = S-Nitroso-N-acetylpenicillamine brachte nur eine geringfügige Delignifizierung, selbst bei hohen Konzentrationen der Komponenten. [0071] Darüber hinaus ist Xanthinoxidase für den großtechnischen Einsatz viel zu teuer.		
45	[0072] Generell werden neben den genannten Enzymen: Hydrolasen v. a. Lipasen im HOS-System, Katalasen und Peroxidasen als Releasing-Enzyme für NO, NO ⁺ oder NO ⁻ aus den genannten Precursorverbindungen auch bevorzugt andere Enzyme aus der Klasse 1 (Oxidoreduktasen) gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24 bis 154) angewendet wie:		
50	Cellobiose: quinone-1-oxidoreductase 1.1.5.1, Bilirubinoxidase 1.3.3.5, Cytochromoxidase 1.9.3, Oxigenasen, Lipoxigenasen, Cytochrom P 450 Enzyme, 1.13, 1.14, Superoxiddismutase 1.15.11, Peroxidase, z. B. Ceruloplasmin 1.16.3.1 und insbesondere bevorzugt Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD ⁺ , NADP ⁺ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O ₂) als Akzeptor besonders bevorzugt.		
55	[0073] Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.		
60	[0074] Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11., die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom C Peroxidasen (1.11.1.5), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan Peroxidase (1.11.1.13) und die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).		

Aktivierung von durch Systemkomponente (A) zur Verfügung gestellter reaktiver Sauerstoffspezies (ROS), hier v. a. \rightarrow H_2O_2 durch (B)/II Dicyclopentadienyl Übergangsmetall-Komplexen

- [0075] Dicyclopentadienyl-Komplexe von Metallen \rightarrow Metallocene und im besonderen Dicyclopentadienyl-Komplexe des Eisens \rightarrow Ferrocene sind in der Literatur als Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen beschrieben mit stark steigendem Interesse in den letzten Jahren. Neben den ursprünglich genutzten Sandwich-Komplexen werden auch immer mehr Halb-sandwich-Komplexe und multi-Sandwich-Komplexe benutzt. 5
- [0076] Für die vorliegenden erfindungsgemäßen Anwendungen gibt es keine Literaturangaben. 10
- [0077] Es ist allerdings aus der Literatur bekannt, dass andere Übergangs-Metallkomplexe z. B. solche von Eisen, Mangan, Kupfer, Molybdän, Vanadium, Wolfram etc. allerdings mit völlig verschiedenen Liganden wie Häm, Phenanthrolin, Pyridin, Siderophoren etc. eingesetzt werden auch zusammen mit Peroxid um z. B. Bleiche in Waschmitteln oder Zellstoffdelignifizierung und/oder Bleiche durchzuführen. Dabei sind meistens auch nach Aktivierung des Peroxids die gebildeten Metallperoxo-Komplexe das eigentliche Oxidants. 15
- [0078] Obwohl für das Ferrocen und einige Derivate unter bestimmten Bedingungen eine oxidative Zerstörung des Komplexes nicht auszuschließen ist und auch Übergangsmetallverunreinigungen (hier v. a. Fe^{2+}) bei den kommerziell erwerblichen Verbindungen nicht unwahrscheinlich sind, konnte davon ausgehend eine Fenton-chemie bei Reaktion mit Peroxid nicht ausgeschlossen werden.
- [0079] Diese Fenton Reaktionen oder die in zu hoher Konzentration vorliegenden Peroxo-Komplexe führten bisher z. B. bei der Behandlung von Zellstoff immer zu erheblichen Festigkeitsverlusten (gemessen meist durch den hohen Verlust an Celluloseviskosität), was diese Methoden neben den meist erheblichen Kosten für diese Komplexe für einen großtechnischen Einsatz unbrauchbar machen. 20
- [0080] Die Aufgabe, diese Nachteile zu umgehen, wurde dadurch gelöst, dass vor allem Ferrocen oder bestimmte Ferrocen-Komplexe zusammen mit Komponente (A) der erfindungsmäßigen Oxidations und/oder Bleichverfahren, d. h. $\text{GOI} + \text{Glukose}$ zur langsamen und kontinuierlichen Generation von Peroxid z. B. bei der Delignifizierung und/oder Bleiche von Zellstoff eingesetzt wurden. 25
- [0081] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass eine erhebliche Delignifizierung bei gleichzeitigem sehr guten Erhalt der Festigkeiten auftrat.
- [0082] Des Weiteren wurde völlig überraschenderweise gefunden, dass Mediatoren vom NO- , NOH- oder HRNOH- Typ, die normalerweise im bekannten Laccase-Mediator-System Verwendung finden, oxidiert werden konnten, was z. T. durch Farbumschläge, die auch die Bildung von NO-Radikalen anzeigen, optisch verfolgt werden kann. Die entsprechende Delignifizierung war noch besser bei noch besserem Erhalt der Festigkeiten. Diese Tatsache machen dieses System zusätzlich auch kommerziell noch interessanter, da keine Laccase benötigt wird (die entsprechenden Mediatorverbindungen sind im Appendix I aufgeführt). 30
- [0083] Dieses Ergebnis ist umso mehr überraschend, da die Oxidationspotentiale der verwendeten Verbindungen im Bereich von 0,4 bis 0,6 V liegen und somit alleine nicht in der Lage wären, die genannten Mediatoren zu oxidieren. Wie oben bereits erwähnt, sind die gebildeten Peroxo-Komplexe wahrscheinlich das aktive Oxidants. 35
- [0084] Des Weiteren konnte überraschenderweise gefunden werden, dass die Zugabe von geringen Mengen Sulfat, Sulfat oder Persulfat zu einer wesentlich verbesserten Performance (vergleichbar mit der der oben genannten Mediatoren) bei Erhaltung der Festigkeiten führte. Hier wird ebenfalls eine Generierung von Sulfat, Sulfat oder Persulfatradikalen vermutet. Da, wie oben bereits erwähnt, auch die erfindungsgemäßen Anwendungen von Ferrocen + H_2O_2 unbekannt sind und überraschenderweise z. B. bei der Zellstoffdelignifizierung und/oder Bleiche bei optimierter Temperatur (= maximal 60°C), pH-Wert $> \text{pH } 4$, Stoffdichte und Verweilzeit eine gute Performance bei relativ guter Festigkeit möglich ist, könnte in diesem Fall auch ohne Komponente (A) gearbeitet werden. 40
- [0085] Als Dicyclopentadienylkomplexe von Übergangsmetallen sollen alle die in dem Standardwerk: Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie Teil 1-14: Eisenorganische Verbindungen, Springer Verlag, 1974 etc. aufgeführten Ferrocen-Verbindungen und Abkömmlinge eingesetzt werden. 45
- [0086] Ebenso sollen die in dem Standardwerk: Ferrocenes (Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science), VCH, 1995 aufgeführten Ferrocene, dessen Abkömmlinge und Mischmetallocene, wie auch die in dem Standardwerk: Metallocenes I und II, Wiley-VCH, 1998 aufgeführten Verbindungen zum Einsatz kommen. 50
- [0087] Insbesondere bevorzugt sollen eingesetzt werden: Ferrocen, Cyclopentadienyleisen-dicarbonyl Dimer, $1,1'$ -Ferrocendicarbonsäure, $1,1'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen, α -Methyl-ferrocenyl-methanol, Benzoylferrocen, Ferrocenium Tetrafluoroborat, $1,2$ -Diferrocenylethan, Decamethylferrocen, $1,1'$ -Dimethylferrocen, Ferrocenaledehyd, Ferrocenium Hexafluorophosphat, Butyrylferrocen, (Dimethylamino-methyl)ferrocen, Ferrocenacetoneitril, Ferrocenboronsäure, trans-4-(2-(1-Ferrocenyl)vinyl)-1-methylpyridium Iodid. 55
- [0088] Des Weiteren bevorzugt eingesetzt werden, sollen Metallocene wie: Methylcyclopentadienylmolybdenum Tricarbonyl Dimer, Bis-cyclopentadienyl-Kobalt, Zirconocen Chlorid Hydrid, Bis-cyclopentadienyl-Vanadium, Cyclopentadienylwolfram Tricarbonyl Dimer, Bis(cyclopentadienyl)nickel, (Methylcyclopentadienyl) Mangan Tricarbonyl, Magnesocen, Cyclopentadienylmolybdenum Tricarbonyl Dimer, Titanocen Pentasulfid und Bis(cyclopentadienyl)mangan. 60

Durch Systemkomponente (A) zur Verfügung gestellte reaktive Sauerstoffspezies (ROS), hier v. a. $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, können durch Reaktion mit Komponente (B)/(III), die aus speziellen Organosulfonsäuren oder aktiviertem Sulfit besteht, und zugesetzten Ketonen z. B. Dioxirane generiert werden

- [0089] Es ist bekannt, dass bestimmte Organosulfonsäuren und Sulfonimidinsäuren durch Reaktion mit Peroxid im leicht alkalischen Bereich Perorganosulfonsäuren bzw. Sulfonimidin Persäuren bilden können. Bei Zugabe von Ketonen z. B. Aceton können die entsprechenden Dioxirane gebildet werden.
- 10 [0090] Die entsprechenden aktiven Precursorsubstanzen sind Sulfonylazole und die aktivsten Verbindungen z. B.: N-p-Toluenesulfonylimidazol, Toluenesulfonamid, 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-3-Nitro-1,2,4-Triazol, 1-(P-Tosyl)-3,4,4-Trimethylimidazolidin, und 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-1H-1,2,4-triazol.
- [0091] Die Verbindungen sind z. T. relativ teuer und nach Abreaktion zur entsprechenden Sulfonsäure inaktiv und nicht wieder recyclebar.
- 15 [0092] Deshalb sind sie für den großtechnischen Einsatz nicht geeignet.
- [0093] Es findet sich auch in der Literatur keine Anwendung entsprechend den vorliegenden erfindungsmäßigen Oxidations und/oder Bleichverfahren.
- [0094] Die entsprechende Aufgabe eine kostengünstigere und machbare Alternative zur Verfügung zu stellen wurde dadurch gelöst, dass durch Reaktion von Komponente (A) enzymatisch durch GOD und Glukose kontinuierlich und langsam Peroxid zur Verfügung gestellt wurde, welches mit den entsprechenden Precursoren in Komponente (B), den entsprechenden Organosulfonsäuren, kontinuierlich z. B. Perorganosulfonsäuren bildet, welche mit zugesetzten Ketonen kontinuierlich Dioxirane bilden können.
- 20 [0095] Dies ist eine Voraussetzung, dass nur geringe Mengen an Substanz zugegeben werden müssen, die eine wirtschaftliche Verwendung in z. B. dem Bereich: Zellstoffdelignifizierung und/oder Bleiche erst möglich machen aber auch bei den anderen großtechnischen Anwendungen (siehe oben).
- 25 [0096] Es wurde nun völlig überraschend festgestellt, dass bei kontinuierlicher Zuführung von H_2O_2 mittels z. B. GOD/Glukose zu den Organosulfonsäuren + Zusatz von Ketonen auch bei einer sehr geringen Menge von Sulfonsäure (< 2 kg pro to) eine sehr gute Delignifizierungsperformance bei sehr guten Festigkeitseigenschaften erhalten werden konnte. Der Vorteil für die Zellstoffindustrie liegt vor allem darin, dass keine großen Mengen an Aceton (bis zu 50 kg pro to und mehr) und Peroxoschwefelsäure (bis zu 25 kg/to und mehr), die meist in situ mittels konzentrierter Schwefelsäure und Peroxid gebildet werden muß, appliziert werden müssen, um eine signifikante Delignifizierung durch das gebildete Dioxiran zu erhalten. Dieses wird zudem noch von der Perschwefelsäure angegriffen und kann zerstört werden.
- 30 [0097] Mit Vorzug werden folgende Organosulfonsäuren verwendet:
Phthalsulfathiazol, Cyclohexansulfaminsäure-Na-salz, 2-Indanyl-p-toluenesulfonat, Sulfathiazol Na-Salz, 6-Ethoxy-2-benzothiazolsulfonamid, 2-Nitrobenzensulfonamid, 4-Toluenesulfonyl-(4-nitroanilide), Sulfisomidine, p-Toluenesulfonyl Hydrazid, Sulfaguanidin, Saccharin, Acesulfame K, Sulfamidsäure, N-p-Toluenesulfonylimidazol, N-(2-Nitrophenylthio)saccharin, Diazald, Sulfamethazin, Sulfisoxazol, Sulfacetamid, Sulfamethoxazol, (-)-N-(Phenylsulfonyl)glutaminsäure, N'-Acetylsulfanilamid-Na-Salz, Benzolsulfonsäureamid, 4-(Phenylsulfonyl)-2-azetidinon, Sulfadiazin, Sulfamethazin, 1,1'-Sulfonyldiimidazol, Sulfaphenazol, 4-Acetamidobenzenesulfonsäure, N-Cyclohexyl-P'-Toluenesulfonamid, Ethyl O-Mesitylsulfonylacetohydroxamat, 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-3-Nitro-1,2,4-Triazol, 1-(P-Tosyl)-3,4,4-Trimethylimidazolidin, 8-(Tosyl-amino)quinoline, 1-(Phenylsulfonyl)1H-Benzotriazol, Hydroxybenzenesulfonamid, Ammoniumsulfamat, N1-Acetylsulfonamid-Na-Salz, 2,4,6-Trimethylbenzenesulfonyl Hydrazid, 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-1H-1,2,4-triazol, 1-Tosylimidazol, Schwefeltrioxid Pyridin Komplex, Methansulfonsäureanhydrid, Taurin, 1,4-Butansulton.
- 35 [0098] Es ist aus der Literatur bekannt, dass im Alkalischen unter Cu^{2+} -Katalyse und Überschuss an O_2 und langsamer Zugabe von Sulfit, welches durch das Kupfer aktiviert wird, SO_5^{2-} -Ionen generiert werden können, d. h. Peroxomonoschwefelsäure-Anionen (Anionen der Caro'schen Säure), die z. B. als Delignifizierungs- und/oder Bleichagents in der Zellstoffbleiche Verwendung finden. Die Generierung über diesen Weg würde die gefährliche und teure Bildung des Anions über – wie oben bereits erwähnt – Peroxid und Schwefelsäure ersparen oder die noch teurere Zugabe des Tripelsalzes Oxone.
- 50 [0099] Es ist bisher nur möglich, relativ geringe Mengen von SO_5^{2-} über die beschriebene Methode (O_2 im Überschuss, alkalischer pH-Wert, Cu-Katalyse, langsame Zudosierung von Sulfit) mittels starkem Rühren zu gewinnen.
- [0100] Die Aufgabe, ein wesentlich besseres Verfahren zur Generierung von SO_5^{2-} zur Verfügung zu stellen, wurde dadurch gelöst, dass mittels Systemkomponente (A) kontinuierlich Superoxid zur Verfügung gestellt wurde, welches mit dem durch Enzymwirkung von Systemkomponente (B) aktivierten Sulfit (SO_3^{2-}) SO_5^{2-} Ionen generieren kann, die mittels zugesetztem Keton Dioxiran bilden können.
- 55 [0101] Es wurde nunmehr völlig überraschend gefunden, dass mittels HOS-system (ohne Keton) + Hydrochinonzugabe oder Phenolzugabe kontinuierlich (wahrscheinlich) Superoxid generiert wird (Systemkomponente (A)) und mittels geeignetem Enzymen wie z. B. Peroxidase oder Laccase + Sulfit (Systemkomponente (B)) (wahrscheinlich) aktiviertes Sulfit (SO_3^{2-}) generiert wird, welches nach Reaktion zu SO_5^{2-} -Ionen und durch vorhandenes Keton zu Dioxiran reagieren kann.
- 60 [0102] Es wurde auch völlig überraschend gefunden, dass bei der Delignifizierung und/oder Bleiche von Zellstoff im Vergleich mit der Performance mit normalem HOS-System (ohne Keton) zum HOS-system (ohne Keton) + Hydrochinon oder Phenol + Sulfit und Zugabe von Peroxidase (HRP) und im Vergleich zu Systemen, wo jeweils eine Komponente weggelassen wurde das komplette System eine wesentlich bessere Performance aufwies.
- 65 [0103] Die für die Aktivierung von Sulfit mit Vorzug verwendeten Enzyme sind solche aus der Klasse 1 (Oxidoreduktasen) gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24 bis 154) wie bevorzugt:

Cellobiose: quinone-1-oxidoreductase 1.1.5.1, Bilirubinoxidase 1.3.3.5, Cytochromoxidase 1.9.3, Oxigenasen, Lipoxigenasen, Cytochrom P 450 Enzyme, 1.13, 1.14, Superoxiddismutase 1.15.11, Ferrioxidase, z. B. Ceruloplasmin 1.16.3.1 und insbesondere bevorzugt Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , NADP^+ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

[0104] Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind. [0105] Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11., die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom C Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxidase (1.11.1.7) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan Peroxidase (1.11.1.13) und die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).

Beschreibung der verschiedenen Anwendungen der erfindungsgemäßen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme

I) Einsatz in der Zellstoff/Holzstoffbleiche,

II) Einsatz:

a) bei der Behandlung von v. a. Holzstoffabwässern der Papierindustrie und

b) Abwässer anderer Industriezweige,

III) Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen,

IV) Einsatz als enzymatisches Deinksystem,

V) Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese

VI) Einsatz als Bleichmittel in Waschmitteln

VII) Einsatz in der Bleiche/Entfärbung von Textilgeweben.

VIII) Einsatz bei der Verflüssigung von Kohle

I) Einsatz der erfindungsgemäßen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme in der Zellstoff/Holzstoffbleiche

[0106] Als heute hauptsächlich zur Zellstoffherstellung verwendete Verfahren sind das Sulfat- und das Sulfitverfahren zu nennen. Mit beiden Verfahren wird unter Kochung und unter Druck Zellstoff erzeugt. Das Sulfat-Verfahren arbeitet unter Zusatz von NaOH und Na_2S , während im Sulfit-Verfahren $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2$ zur Anwendung kommen, bzw. heute wegen ihrer besseren Löslichkeit die Natrium- oder Ammoniumsulfite.

[0107] Alle Verfahren haben als Hauptziel die Entfernung des Lignins aus dem verwendeten Pflanzenmaterial, Holz oder Einjahrespflanzen.

[0108] Das Lignin, das mit der Cellulose und der Hemicellulose den Hauptbestandteil des Pflanzenmaterials (Stengel oder Stamm) ausmacht, muss entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, nicht vergilbende und mechanisch hochbelastbare Papiere herzustellen.

[0109] Die Holzstoffherzeugungsverfahren arbeiten mit Steinschleifern (Holzschliff) oder mit Refinern (TMP), die das Holz nach entsprechender Vorbehandlung (chemisch, thermisch oder chemisch-thermisch) durch Mahlen defibrillieren.

[0110] Diese Holzstoffe besitzen noch einen Großteil des Lignins. Sie werden v. a. für die Herstellung von Zeitungen, Illustrierten etc. verwendet.

[0111] Seit einigen Jahren werden die Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen für den Ligninabbau erforscht. Der Wirkmechanismus derartiger lignolytischer Systeme ist erst vor wenigen Jahren aufgeklärt worden, als es gelang, durch geeignete Anzuchtbedingungen und Induktorsubstrate bei dem Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* zu ausreichenden Enzymmengen zu kommen. Hierbei wurden die bis dahin unbekannten Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen entdeckt. Da *Phanerochaete chrysosporium* ein sehr effektiver Ligninabbauer ist, versuchte man dessen Enzyme zu isolieren und in gereinigter Form für den Ligninabbau zu verwenden. Dies gelang jedoch nicht, da sich herausstellte, dass die Enzyme vor allem zu einer Repolymerisation des Lignins und nicht zu dessen Abbau führen.

[0112] Ähnliches gilt auch für andere lignolytische Enzymspezies wie Laccasen, die das Lignin mit Hilfe von Sauerstoff anstelle von Wasserstoffperoxid oxidativ abbauen. Es konnte festgestellt werden, dass es in allen Fällen zu ähnlichen Prozessen kommt. Es werden nämlich Radikale gebildet, die wieder selbst miteinander reagieren und somit zur Polymerisation führen.

[0113] So gibt es heute nur Verfahren, die mit in-vivo Systemen arbeiten (Pilzsysteme). Hauptschwerpunkte von Optimierungsversuchen sind das sogenannte Biopulping und das Biobleaching.

[0114] Unter Biopulping versteht man die Behandlung von Holzhackschnitzeln mit lebenden Pilzsystemen.

[0115] Es gibt 2 Arten von Applikationsformen:

1. Vorbehandlung von Hackschnitzeln vor dem Refinern oder Mahlen zum Einsparen von Energie bei der Herstellung von Holzstoffen (z. B. TMP oder Holzschliff).

Ein Vorteil ist die meist vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stoffes, ein Nachteil die schlechtere Lindweiße.

2. Vorbehandlung von Hackschnitzeln (Softwood/Hardwood) vor der Zellstoffkochung (Kraftprozess, Sulfitprozess).

[0116] Hier ist das Ziel, die Reduzierung von Kochchemikalien, die Verbesserung der Kochkapazität und "extended cooking".

[0117] Als Vorteile werden auch eine verbesserte Kappareduzierung nach dem Kochen im Vergleich zu einem Kochen ohne Vorbehandlung erreicht.

5 [0118] Nachteile dieser Verfahren sind eindeutig die langen Behandlungszeiten (mehrere Wochen) und v. a. die nicht gelöste Kontaminierungsgefahr während der Behandlung, wenn man auf die wohl unwirtschaftliche Sterilisation der Hackschnitzel verzichten will.

[0119] Das Biobleaching arbeitet ebenfalls mit in-vivo Systemen. Der gekochte Zellstoff (Softwood/Hardwood) wird vor der Bleiche mit dem Pilz beimpft und für Tage bis Wochen behandelt. Nur nach dieser langen Behandlungszeit zeigt
10 sich eine signifikante Kappazahlerniedrigung und Weißesteigerung, was den Prozeß unwirtschaftlich für eine Implementierung in den gängigen Bleichsequenzen macht.

[0120] Eine weitere, meist mit immobilisierten Pilzsystemen, durchgeführte Applikation ist die Behandlung von Zellstofffabrikationsabwässern, insbesondere Bleichereiabwässern zu deren Entfärbung und Reduzierung des AOX (Reduzierung von chlorierten Verbindungen im Abwasser, die Chlor- oder Chlordioxid-Bleichstufen verursachen).

15 [0121] Darüber hinaus ist bekannt, Hemicellulasen u. a. Xylanasen, Mannanasen als "Bleichbooster" einzusetzen.

[0122] Diese Enzyme sollen hauptsächlich gegen das nach dem Kochprozeß das Restlignin zum Teil überdeckende reprecipitierte Xylan wirken und durch dessen Abbau die Zugänglichkeit des Lignins für die in den nachfolgenden Bleichsequenzen angewendeten Bleichchemikalien (v. a. Chlordioxid) erhöhen. Die im Labor nachgewiesenen Einsparungen von Bleichchemikalien wurden in großem Maßstab nur bedingt bestätigt, so daß man diesen Enzymtyp allenfalls als
20 Bleichadditiv einstufen kann.

[0123] In der Anmeldung PCT/EP 87/00635 wird ein System zur Entfernung von Lignin aus lignincellulosehaltigem Material unter gleichzeitiger Bleiche beschrieben, welches mit lignolytischen Enzymen aus Weißfäulepilzen unter Zusatz von Reduktions- und Oxidationsmitteln und phenolischen Verbindungen als Mediatoren arbeitet.

[0124] In der DE 40 08 893 C2 werden zusätzlich zum Red/Ox-System "Mimic Substanzen", die das aktive Zentrum
25 (prothetische Gruppe) von lignolytischen Enzymen simulieren, zugesetzt. So konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden.

[0125] In der Anmeldung PCT/EP 92/01086 wird als zusätzliche Verbesserung eine Redoxkaskade mit Hilfe von im Oxidationspotential "abgestimmten" phenolischen oder nichtphenolischen Aromaten eingesetzt.

[0126] Bei allen drei Verfahren ist die Limitierung für einen großtechnischen Einsatz die Anwendbarkeit bei geringen Stoffdichten (bis maximal 4%) und bei den beiden letzten Anmeldungen zusätzlich die Gefahr des "Ausleachens" von
30 Metallen beim Einsatz der Chelatverbindungen, die v. a. bei nachgeschalteten Peroxidbleichstufen zur Zerstörung des Peroxids führen können.

[0127] Aus WO 94/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität von Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert wird.

35 [0128] Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12619 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.

[0129] Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

[0130] Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

40 [0131] Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergent-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich.

[0132] Zwar wird in der Beschreibung der Anmeldung auf eine Verwendbarkeit zum Behandeln von Lignin verwiesen, aber eigene Versuche mit den in den Anmeldungen konkret offenbarten Substanzen zeigten, dass sie als Mediatoren zur Steigerung der Bleichwirkung der Peroxidasen beim Behandeln von ligninhaltigen Materialien keine Wirkung zeigten!

45 [0133] WO 94/29510 und WO 96/18770 beschreiben ein Verfahren zur enzymatischen Delignifizierung, bei dem Enzyme zusammen mit Mediatoren eingesetzt werden. Als Mediatoren werden allgemein Verbindungen mit der Struktur NO-, NOH- oder HRNOH offenbart. Von den in WO 94/29510 und WO 96/18770 aufgeführten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazol (HBT) die besten Ergebnisse in der Delignifizierung. BRT hat jedoch verschiedene Nachteile:

- 50
- Es ist nur zu relativ hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar.
 - reagiert unter Delignifizierungsbedingungen zu 1H-Benzotriazol und gefärbten anderen Produkten.
 - Diese Verbindung ist relativ schlecht abbaubar und kann in größeren Mengen eine Umweltbelastung darstellen.
 - Es führt in gewissem Umfang zu einer Schädigung von Enzymen.
 - Seine Delignifizierungsgeschwindigkeit ist nicht allzu hoch.

55 [0134] Weitere Mediatoren des beschriebenen NO-, NOH- und HRN-OH-Typs zeigen die meisten dieser Nachteile nicht, haben aber immer noch den Nachteil des relativ hohen Chemikalieneinsatzes, wobei die eingesetzten Chemikalien v. a. auch durch ihre physiologische Reaktivität nicht ganz unbedenklich sein können (meist NO-Radikalbildung). Es ist daher wünschenswert, Systeme zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht oder in geringerem Maße aufweisen.

60 [0135] Dies kann durch Anwendung der erfindungsgemäßen Oxidations- und Bleichsysteme erreicht werden, die diese Nachteile nicht haben, d. h. es wurde völlig überraschenderweise gefunden, dass beim Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme bei spezieller Kombination der Komponenten eine im Vergleich zu den oben geschilderten enzymatischen Systemen überlegene Effizienz erreicht werden kann.

65

IIa) Der Einsatz der erfindungsgemäßen enzymatischen Ogidations- und Bleichsysteme zur enzymatischen Behandlung von Spezialabwässern (Papierindustrieabwässer z. B. aus Holzschliff-Anlagen oder Refineranlagen), bzw. IIb) Einsatz zur enzymatischen Behandlung von Abwässern anderer Industriezweige

- [0136] Oxidasen und Peroxidasen weisen im Gegensatz zu den meisten Enzymen eine geringe Substratspezifität auf, d. h. sie können ein breites Spektrum von Substanzen, im Normalfall phenolischer Natur, umsetzen. Ohne Mediatoren neigen die Oxidasen, aber auch viele Peroxidasen dazu, phenolische Substanzen radikalisch zu polymerisieren, eine Eigenschaft, die z. B. der zu den Oxidasen gehörenden Laccase auch in der Natur zugeschrieben wird. Diese Fähigkeit, geeignete Stoffe wie z. B. Lignine zu polymerisieren, d. h. die entsprechenden Moleküle durch "Kopplungsreaktionen" zu vergrößern kann, z. B. zur Behandlung ligninhaltiger Abwässer der Papierindustrie wie TMP-Abwässer (Abwässer aus der Herstellung von thermomechanical pulp mittels Refinem) sowie Schleifereiabwässer aus Holzschliffanlagen genutzt werden.
- [0137] Die in diesen Abwässern enthaltenen wasserlöslichen Ligninverbindungen (Polyphenolpropankörper) sind hauptsächlich verantwortlich für den hohen CSB (Chemischen Sauerstoffbedarf = hohe Belastung mit organischem Material) und können mit herkömmlicher Technologie nicht entfernt werden. In der Kläranlage und den nachfolgenden Gewässern sind sie nicht oder nur sehr langsam abbaubar. Diese Verbindungen können sogar bei zu hohen Konzentrationen hemmend auf die Bakterien einer Kläranlage wirken und zu Störungen führen. Die Enzymwirkung ist bei dieser Anwendung sofort durch eine rasche Eintrübung des behandelten Abwassers zu erkennen, verursacht durch die vergrößerten und damit unlöslich werdenden Ligninmoleküle. So durch enzymatische Katalyse im Molekulargewicht vergrößert, lassen sich die Zielmoleküle (polymerisiertes Lignin) durch entsprechende Behandlungen (Flokkulation, Fällung z. B. mit Aluminiumsulfat/Natriumaluminat, eventuell unter Zugabe von Polyelektrolyten/kationisch oder anionisch oder Sedimentation) entfernen. Das Abwasser weist danach einen deutlich reduzierten CSB auf. Es verursacht somit bei der Einleitung eine geringere Umweltbelastungen, bzw. erhöht die Sicherheit, unter den gestatteten CSB-Belastungsgrenzen zu bleiben, was v. a. bei einer "Fahrweise" am Limit, was nicht selten der Fall ist, wichtig ist.
- [0138] Bei dieser Behandlung mit z. B. nur Laccase stellt allerdings der Aufwand für die Entfernung der Reaktionsprodukte der enzymatischen Behandlung durch Flokkulierung, Sedimentation oder Fällung oder Kombinationen mehrerer Methoden den bei weitem überwiegenden Anteil der Kosten für den Gesamtprozess dar.
- [0139] Es wurde nun völlig überraschenderweise gefunden, dass beim Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme bei spezieller Kombination der Komponenten eine im Vergleich zu den oben geschilderten enzymatischen Systemen überlegene Effizienz erreicht werden kann, d. h. die erfindungsmäßigen Verfahren stellen gegenüber den oben genannten Systemen mit Oxidoreduktasen (wie z. B. Laccasen) als Oxidationskatalysatoren wesentlich verbesserte Systeme dar, deren Vorteile v. a. in ihrer höheren Oxidationskraft, in der Verwendung von sehr leicht abbaubaren Systembestandteilen liegt, die zwar den CSB kurzfristig erhöhen, allerdings in den nachfolgenden Kläranlage-schritten leicht zu entfernen sind.
- [0140] Zu diesen Systemen werden weitere spezielle Verbindungen (Polymerisationskatalysatoren) gegeben, die als Kondensationskerne dienen und die oxidative Ligninpolymerisation wesentlich verstärken können, so dass ein Hauptziel dieser enzymatischen Abwasserbehandlung, der möglichst geringe Einsatz von kostenintensivem Fällmittel, erreicht werden kann.
- [0141] Auch alle anderen Abwässer von Industriezweigen, in denen phenolische oder generell oxidierbare Substanzen enthalten sind (z. B. Lignin, Farbstoffe etc.), können prinzipiell mit z. B. den oben genannten Oxidoreduktasen behandelt werden. Es kommen also z. B. Abwässer von Keltereien, Olivenmühlen, von Färbereien im Bereich der Textilindustrie, Abwässer aus Zellstoffwerken etc. für eine solche Behandlung in Frage. Allerdings sollten möglichst die belasteten Teilströme vor Vermischung mit anderen Abwässern behandelt werden, um optimale Effizienz zu erzielen.
- [0142] Auch hier wurde überraschenderweise gefunden, dass der Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme sich sehr gut zur Behandlung der oben genannten Abwässer eignet und z. T. Performancevorteile gegenüber Oxidoreduktasesystemen besitzt.
- [0143] Auch hier ist der Zusatz der oben genannten speziellen Verbindungen: Polymerisationskatalysatoren vorgesehen.
- [0144] Solche Stoffe können Phenole, Phenolderivate oder andere phenolische Polycyclen mit einer Reihe von oxidierbaren Hydroxylgruppen sein.
- [0145] Solche Polymerisationskatalysatoren z. B. sind vorzugsweise:
 Alizarin, 5-Amino-2-hydroxybenzoesäure, 3-Aminophenol, Brenzkatechin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Chinalizarin, 4-Chlor-1-naphthol, Coniferylalkohol, 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyanilin, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 2,2-Dihydroxybiphenyl, 4,4-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diisopropylphenol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzhydrazin, 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydiphenyl-methan, 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazol, 5-Indanol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Isopropyl-3-methylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, 4-Isopropylphenol, Laurylgallat, 2-Naphthol, 4-Nonylphenol, 3-(Pentadecyl)-phenol, 2-Propylphenol, 4-Propylphenol, Purpurin, Pyrogallol, 4-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-phenyl, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd, 1-Naphthol, Nordihydroguaiarsäure, Octylgallat, Silibinin, 3,4,6-Trihydroxybenzoesäure-octylester, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Ethoxyquin, 1-Aminoanthraquinon, 2-Amino-5-chlorobenzophenon, 4-Aminodiphenyl-amin, 7-Amino-4-hydroxy-2-naphthalensulfonsäure, 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, Benzanthron, Triocetyltrimellitat, trans-Chalcon, Bis-(4-amino-phenyl)-amin-sulfat, 2,2'-Ethyldienbis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-(2-hydroxy-ethoxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bismarck Brown Y, 1-Bromonaphthalen, 4-Butylanilin, 2-tert.-butyl-5-methylphenol, 1-Chloroanthrachinon, 2-Chloroanthrachinon, Triallyl-1,3,5-benzoltricarboxylat, 1,1'-Tris-(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Pentaerythrityl-triacrylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, trans,cis-Cycloododeca-1,5,9-trien,

Pentaerythritol-tetrabenzoat, 4,4'-Methylbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2,6-dibromphenol), 4,4'-Isopropyliden-bis(2-(2,6-dibrom-phenoxy)ethanol, 2,2-Etylidenbis-4,6-di-tert.-butylphenol), 3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl, 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl, Syringaldazin, 4,4'-Dimethoxy-triphenylmethan, Di-sec-Butylphenol.

- 5 [0146] Weiterhin besonders bevorzugt sind Stoffe, die mehrere Hydroxylgruppen besitzen wie: Ellagsäure, Gallussäure, Gallein, Gallangin, Myo-Inositol, Morin, Nitranilsäure, Phenolphthalein, Purpurin, Purpurogallin, Quinizarin, Chrysazin, Quercetin, Quinhydrin, Chloranilsäure, Carmin, Rhodizonsäure, Croconsäure, Mellitidsäure, Hematoxilin, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoren, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Pyrogallol Red, 1-Nitrophloroglucinol, 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, Hexaoxocyclohexanooctahydrat, 5,7-Dihydroxyflavanon, 3',4'-Dihydroxy-flavanon, Glyoxalhydrat, 1,3,5-Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanursäure, Chinalizarin, 2,4,5-Trihydroxybenzamin.

III) Einsatz der erfindungsgemäßen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen

- 15 [0147] Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, ein Verfahren zur enzymatischen Polymerisation und/oder Modifizierung von Lignin oder ligninenthaltenden Materialien zur Verfügung zu stellen, z. B. zum Einsatz zur Herstellung von Holzzusammensetzungen oder Holzverbundstoffen wie z. B. "fiber board" aus zerfasertem Holz oder "particle board" aus Holzspänen oder Holzstücken (→ Spanplatten, Sperrholz, Holzverbundstoff-Balken).
- 20 [0148] Aus der Literatur und Patentschriften wie z. B. WO 94/01488, WO 93/23477, WO 93/25622 und DE 30 37 992 C2 ist bekannt, dass Laccasen, Ligninperoxidasen oder Peroxidasen zu diesem Zweck eingesetzt wurden. Allerdings ist der Hauptnachteil die v. a. im Falle von Laccasen und Ligninperoxidasen vorhandene schwierige Herstellung dieser Enzyme und die geringen Ausbeuten auch bei gentechnisch veränderten Systemen.
- 25 [0149] Es wurde nun völlig überraschend gefunden, dass auch hier die erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme eine überlegene Performance zu den im Stand der Technik beschriebenen enzymatischen Systemen zur Polymerisation und/oder Modifizierung von Lignin und/oder ligninenthaltenden Materialien zeigen.
- [0150] Dabei werden die erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme mit Lignin (z. B. Lignosulfonaten und/oder uneingedampfter oder eingedampfter Sulfitablauge und/oder Sulfatlignin → "Kraftlignin", z. B. Indulin) und/oder ligninenthaltendem Material zusammengebracht.
- 30 [0151] Das Lignin und/oder das ligninenthaltende Material kann entweder bei höheren pH-Werten vorinkubiert werden, d. h. bei pH-Werten über pH 8, bevorzugt bei pH-Werten zwischen 9,5 bis 10,5 bei 20 bis 100°C (vorzugsweise bei 60 bis 100°C) und daraufhin der pH-Wert unter pH 7 verschoben werden, je nach optimalem Wirk-pH-Bereich der enzymatischen Oxidationssysteme oder bei alkalischem Wirkoptimum der enzymatischen Oxidationssysteme kann die Zusammengabe des Systems und Lignin und/oder ligninenthaltendem Material sofort ohne Vorbehandlung erfolgen. Die
- 35 Vorbehandlung oder die Behandlung bei alkalischem pH hat den Zweck die wesentlich leichtere Löslichkeit des Lignins bei diesen höheren pH-Werten auszunützen, was für den erfindungsgemäßen Einsatz von großem Vorteil ist, da dann ohne organische Lösungsmittel gearbeitet werden kann.
- [0152] Die beschriebene Zusammengabe von enzymatischen Oxidationssystemen und Lignin und/oder ligninenthaltendem Material dient also hauptsächlich dem Zweck, durch Oxidation eine Aktivierung der Substrate (Polyphenylpropane) herbeizuführen, d. h. durch radikalische Polymerisierung (Modifizierung) das Lignin und/oder das ligninenthaltende Material in ein aktiviertes und aktives Bindemittel zu überführen, welches dann, zusammengebracht mit zu verbindenden (zu verklebenden) Holzfasern und/oder Holzteilen, unter Einwirkung von Druck und erhöhter Temperatur zu festen Holzverbundteilen wie die oben genannten Holzwerkstoffe, z. B. "fiber boards" oder "particle boards" aushärten kann.
- 40 [0153] Der Hauptvorteil liegt in der Verringerung oder Einsparung von normalerweise z. B. bei der Spanplattenherstellung zur "Verleimung" verwendeten Harnstoff-Formaldehyd-harzen, die neben toxikologischer Bedenken auch nur bedingt feuchtigkeitsbeständig sind oder Phenolformaldehydharzen, die ein ungünstiges Quellverhalten und lange Presszeiten (auch wiederum neben der toxikologischen Frage) zeigen.
- [0154] Durch Zusatz von bestimmten chemischen Polymerisationskatalysatoren wie z. B. Polydiphenylmethyldiisocyanat (PMDI) und anderen, auch bei der Polymerisation von Lignin in ligninhaltigen Abwässern Verwendung findende
- 50 Polymerisationskatalysatoren, kann die polymerisierende und/oder modifizierende Wirkung der enzymatischen Oxidationssysteme weiter verstärkt werden. Solche Stoffe können Phenole, Phenolderivate oder andere phenolische Polycyclen mit einer Reihe von oxidierbaren Hydroxylgruppen sein, die bereits oben aufgeführt wurden (Abwasserbehandlung).

IV) Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme als enzymatisches Deinking-System

- 55 [0155] Unter Deinken, wie es heute noch durchweg als Flotationsdeinken konventionell betrieben wird, versteht man im Prinzip ein zweistufiges Verfahren.
- [0156] Ziel ist die Entfernung von Druckerschwärze und anderen Farbpartikeln aus Altpapier, wobei als Altpapier meistens die sogenannte "Haushaltssammelware", die hauptsächlich aus Zeitungen und Illustrierten besteht, zum Einsatz kommt.
- 60 [0157] Die erste Behandlungsstufe dient v. a. zur mechanisch/chemischen Entfernung der an den Papierfasern haften Farbpartikel. Dies geschieht durch "Zurückführen" des Papiers in einen einheitlichen Faserbrei, d. h. durch Aufschlagen (Zerkleinern) des Altpapiers in sogenannten Pulpem, Trommeln o. ä. unter gleichzeitiger Zugabe von ablöseverstärkenden und vergilbungs-verhindernden und damit auch bleichenden Chemikalien wie Natronlauge, Fettsäure, Wasserglas und Wasserstoffperoxid (H_2O_2).
- 65 [0158] Dabei dient die Fettsäure als sogenannter Sammler der Farbpartikel, in der zweiten Behandlungsstufe, der Flotation, auch als Schaumerzeuger.
- [0159] Die Flotation wird nach dem Aufschlagen des Altpapiers und einer bestimmten Einwirkzeit der genannten Che-

mikalien durch Einblasen von Luft in spezielle Flotationsbehältnisse vorgenommen. Dabei lagern sich die Farbpartikel an die Schaumblasen an und werden mit diesen ausgetragen, d. h. die Farbe wird von den Papierfasern getrennt.

[0160] Heute bevorzugt man eine "Fahrweise" in neutralerem pH-Milieu, was den Einsatz von bestimmten Detergentien anstelle der Fettsäure nötig macht.

[0161] Aus der Literatur (WO 91/14820, WO 92 20857) ist der Einsatz eines Oxidoreduktase-, bzw. Laccase-Systems bekannt, das sich v. a. durch den Zusatz von speziellen Substanzen auszeichnet, die zum einen hauptsächlich das pH-Wirkoptimum der Laccase von *Trametes versicolor*, welches normalerweise im pH-Bereich von ca. pH 4–5 liegt, in den schwach alkalischen Bereich (pH 8 bis 8.7) verschieben, was für den Einsatz als Deinksystem wegen der unter pH 7 auftretenden CaSO_4 -Problematik dringend vorgegeben ist, und zum anderen die Laccasewirkung nicht in eine polymerisierende oder rein depolymerisierende Wirkungsweise "hin optimieren", sondern nur eine gewisse Quellung der Fasern verursachen.

[0162] Diese ist aber (wie auch eine der Hauptwirkungen der Natronlauge in den rein chemischen Deinksystemen) als Ablösemechanismus für die Farbpartikel ein Hauptperformancemerkmal. Als einziger weiterer Zusatz zu diesem enzymatischen System mit Oxidoreduktasen sind Detergentien zur Schaumerzeugung nötig.

[0163] Nahezu alle in Frage kommenden Detergentien haben auch farbablösende Wirkung.

[0164] Daneben bewirkt in konventionellen Deinksystemen der Einsatz von Natronlauge und Peroxid Weißesteigerung durch die Bleichwirkung dieser Chemikalien. Diese Bleichwirkung ist mit dem genannten Enzymsystem nach Stand der Technik systembedingt nicht erreichbar.

[0165] Es wurde nun völlig überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme durch eine geeignete Auswahl der Bedingungen die Effizienz der anderen enzymatischen Deinksysteme v. a. mit Oxidoreduktasen und bei ligninhaltigem Deinkstoff übertreffen und v. a. den Vorteil der Bleichwirkung der rein chemischen Systeme zumindest z. T. kompensiert wird.

[0166] Dabei kann auch die oben erwähnte Zugabe der speziellen Polymerisationskatalysatoren, d. h. Substanzen, meistens phenolischer Natur und insbesondere mit mehreren Hydroxylgruppen, die auch bei der enzymatischen Abwasserbehandlung und generellen Polymerisationsreaktionen wie bei der Erzeugung von Binder/Kleber aus Lignin oder lignin-enthaltenden Stoffen v. a. zur Herstellung von Holzverbundstoffen als polymerisationssteigernde Zusatzstoffe Verwendung finden können, eine weitere Verbesserung der Druckfarbablösung bewirken.

V) Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme als Oxidationssystem in der organischen Synthese

[0167] In den letzten Jahren wurden verstärkt Enzyme auch für chemische Umsetzungen in der organischen Synthese verwendet.

[0168] In: Preperative Biotransformations, (Whole Cell and Isolated Enzymes in Organic Synthesis, S. M. Roberts; K. Wiggins; G. Casy, J. Wiley & Sons Ltd. 1992/93; Organic Synthesis With Oxidative Enzymes, H. L. Holland; VCH, 1992; Biotransformation in Organic Chemistry, K. Faber; Springer Verlag, 1992 sind einige Beispiele zusammengestellt, die eine Auswahl von oxidativen Reaktionen zeigen, die mit enzymatischen Systemen durchgeführt werden können:

1) Hydroxylierungsreaktionen

- a) Synthese von Alkoholen
- b) Hydroxylierung von Steroiden
- c) Hydroxylierung von Terpenen
- d) Hydroxylierung von Benzolen
- e) Hydroxylierung von Alkanen
- f) Hydroxylierung von aromatischen Verbindungen
- g) Hydroxylierung von Doppelbindungen
- h) Hydroxylierung von unaktivierten Methylgruppen
- i) Dihydroxylierung von aromatischen Verbindungen

2) Oxidation von ungesättigten Aliphaten

- a) Herstellung von Epoxiden
- b) Herstellung von Verbindungen über Epoxierung
- c) Herstellung von Arenoxiden
- d) Herstellung von Phenolen
- e) Herstellung von cis Dihydrodiolen

3) Baeyer-Villiger Oxidationen

- a) Baeyer-Villiger Conversion von Steroiden

4) Oxidation von Heterocyclen

- a) Transformation von organischen Sulfiden
- b) Oxidation von Schwefelverbindungen

- c) Oxidation von Stickstoffverbindungen (Bildung von N-Oxiden etc.)
- d) Oxidation von anderen Heteroatomen

5) Kohlenstoff-Kohlenstoff Dehydrogenierungen

5

- a) Dehydrogenierung von Steroiden

6) Andere Oxidationsreaktionen

- 10 a) Oxidation von Alkoholen und Aldehyden
- b) Oxidation von aromatischen Methylgruppen zu Aldehyden
- c) Oxidative Kupplung von Phenolen
- d) Oxidativer Abbau von Alkylketten (β -Oxidation etc.)
- e) Bildung von Peroxiden oder Perverbindungen
- 15 f) Initiierung von Radikalkettenreaktionen

[0169] Auch hier wurde völlig überraschenderweise gefunden, dass man mit Hilfe der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen aus der oben gezeigten beispielhaften Aufzählung ausführen kann.

20

VI) Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme als Bleichmittel in Waschmitteln

- [0170] Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haushaltswaschmitteln unbefriedigend. Unterhalb von 60°C Waschttemperatur muss das Standardbleichmittel H_2O_2 /Natriumperborat/Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweiß-, Stärke- und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvorgang bereits Enzyme im technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.
- [0171] In der WO 1/05839 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu "entfärben".
- [0172] Die genannte Patentanmeldung beschreibt die Entfärbung (auch "bleaching" genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen. (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z. B. Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelösten Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder in situ generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbarem Enzymsubstrat, z. B. Metallionen wie Mn^{++} , Halogenidionen wie Cl^- oder Br^- oder organischen Phenolen, wie p-Hydroxycinnamssäure und 3,4-Dichlorphenol gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zugesetzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine andere Modifikation der gefärbten Substanz verantwortlich sind.
- [0173] In der US 4 077 676 wird die Verwendung von "iron porphin", "haemin chlorid" oder "iron phthalocyanine" oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Diese Stoffe werden aber bei einem Überschuss an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muss.
- [0174] Aus WO/126119, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert wird. Solche Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.
- [0175] Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ gekennzeichnet, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.
- [0176] Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen mindestens einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.
- [0177] Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergenz-Additiv oder Detergenz-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen ist auf Peroxidasen beschränkt.
- [0178] Auch aus der WO 92/18687 ist der Einsatz von Gemischen enthaltend Peroxidasen bekannt. Die WO 94/29425, DE 44 45 088.5 und WO 97/48786 beinhalten schließlich Mehrkomponentenbleichsysteme zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen bestehend aus Oxidationskatalysatoren und Oxidationsmitteln sowie aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltigen Verbindungen.
- [0179] Nachteilig bei allen bisher bekannten "enzymatisch verstärkten" Waschmittel-Bleich-Systemen ist, dass die Reinigungs- und Bleichwirkung immer noch nicht zufriedenstellend ist bzw. die Mediatorsubstanzen in zu großer Menge zugegeben werden müssen und somit umweltmäßig und ökonomisch Probleme auftreten können.
- [0180] Es wurde nun völlig überraschend gefunden, dass die erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme die Performance der oben genannten Oxidoreduktase-Mediator-Systeme übertreffen und die erwähnten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

65

VII) Einsatz der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations- und Bleichsysteme bei der Bleiche und/oder Entfärbung von Textilgeweben

- [0181] Enzyme werden heute in steigenden Mengen und für verschiedene Applikationen in der Textilindustrie eingesetzt. 5
- [0182] Zum Beispiel spielt der Einsatz von Amylasen beim "Desizing Prozeß" eine große Rolle, wodurch der Einsatz von starken Säuren, Laugen oder Oxidationsmitteln verhindert werden kann.
- [0183] Ebenso werden Cellulasen für das sogenannte Bio-polishing wie auch beim sogenannten Bio-stoning eingesetzt, einem Verfahren, das meistens zusammen mit dem konventionellen Prozess des Stone-washings mit Bimssteinen beim Behandeln von Denim-Jeansstoffen zur Entfernung des Indigofarbstoffes Anwendung findet. 10
- [0184] WO 94/29510, WO/96/18770, DE 196 12 194 A1 und DE 44 45 088 A1 beschreiben Verfahren zur enzymatischen Delignifizierung, bei dem Enzyme zusammen mit Mediatoren eingesetzt werden. Als Mediatoren werden allgemein Verbindungen mit der Struktur NO-, NOH-, oder HNROH offenbart.
- [0185] Allerdings sind diese Systeme auf den Einsatz in der Zellstoffbleiche beschränkt. Da die Mechanismen, die einer ligninentfernenden Zellstoffbleiche, und um einen solchen Vorgang handelt es sich hier, zu Grunde liegen, völlig verschieden zu einer Entfärbung, Entfernung und/oder "Zerstörung" von Denimfarbstoffen im Jeansbereich wie v. a. Indigofarbstoffe etc. sind, ist es völlig überraschend, dass eine Reihe von Stoffen des genannten NO-, NOH-, HNROH-typs auch für diesen Anwendungszweck geeignet ist. In WO 97/06244 sind Systeme für die Bleiche von Zellstoff, der "dye transfer inhibition" und der Bleiche von Flecken bei der Waschmittelanwendung, die mit Enzymen (Peroxidasen, Laccasen) und enzymverstärkenden (hetero)-aromatischen Verbindungen wie Nitrosoverbindungen etc. arbeiten, beschrieben. 15
- [0186] Allerdings ist hier ebenso wie in den Patenten WO 94/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 nur der oben beschriebene Einsatz vorgesehen. 20
- [0187] Auch die Mechanismen der Entfärbung von Flecken bei der Waschmittelbleiche bzw. "dye transfer inhibition" sind völlig andere als die, die bei der Entfärbung, Entfernung und/oder "Zerstörung" von Indigo-Farbstoffen, z. B. bei der Denimbehandlung zu Grunde liegen. 25
- [0188] Deshalb ist es auch hier völlig überraschend, dass eine Reihe von Stoffen des genannten NO-, NOH-, HNROH-typs auch für diesen Anwendungszweck geeignet ist.
- [0189] Aus den genannten WO 94/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert werden. Solche Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert. Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ gekennzeichnet, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind. Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindestens einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist. 30
- [0190] Alle drei Anmeldungen betreffen (wie bereits erwähnt) "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergenz-Additiv oder Detergenz-Zusammensetzung im Waschmittelbereich bzw. auch Zellstoffbleichbereich. Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen ist auf Peroxidasen beschränkt. 35
- [0191] Weiterhin werden neuerdings Oxidoreduktasen, hauptsächlich Laccasen, aber auch Peroxidasen zur Behandlung von hauptsächlich Jeans Denim eingesetzt.
- [0192] Aus der Patentanmeldung WO 96/12846 ist bekannt, daß Laccase bzw. auch Peroxidase + bestimmte Enhancer-substanzen, v. a. Phenothiazin- bzw. Phenoxazin-Abkömmlinge, für zwei Applikationsformen bei der Behandlung von celluloseenthaltenden Geweben wie Baumwolle, Viskose, Rayon, (Kunstseide) Ramie, Leinen, Tencel, Seide oder Mischungen dieser Gewebe oder Mischungen dieser Gewebe mit Synthefasern wie z. B. Mischungen von Baumwolle und Spandex (Stretch-Denim), hauptsächlich aber Denimstoffen (hauptsächlich Jeansware) eingesetzt werden: 40
- Zum einen soll das System (Oxidoreduktasen + Enhancersubstanzen) zur Bleiche von Denim anstatt der üblichen Hypochloritbleiche, üblich nach Stone-washing-Vorbehandlung, eingesetzt werden, wobei diese enzymatische Behandlung nur zu einem teilweisen Ersatz von Hypochlorit führt, da das gewünschte Bleichergebnis nicht erreicht werden kann. 45
- Zum anderen kann das System zusammen mit Cellulase beim Stone-washing anstelle der üblichen mechanischen Behandlung durch Bimssteine eingesetzt werden, was die Performance von "Nur-Cellulase-Behandlung" verbessern soll.
- [0193] Die Hauptnachteile des in WO/96/12846 beschriebenen Systems sind unter anderem folgende: 50
- 1) Es muss Laccase in erheblichen Mengen eingesetzt werden (ca. 10 IU/g Denim), um das gewünschte Ergebnis zu erzielen.
 - 2) Die optimale Behandlungsdauer ist z. T. 2-3 Stunden.
 - 3) Der bevorzugte Mediator (hier Phenothiazin-10-propionsäure) muß in ca. 2 bis ca. 14 mg pro g Denim eingesetzt werden, was erhebliche Kosten verursacht. 55
 - 4) Es muss in Puffersystemen (ca. 0.1 Mol/L) gearbeitet werden, da ansonsten keine Performance erreicht werden kann, was das System ebenso erheblich verteuert. Dies ist z. B. bei den erfindungsgemäßen Systemen nicht nötig.
 - 5) Durch die Färbung der Enhancerkomponente (langlebiges Radikal) wird eine "Verbräunung" des Gewebes hervorgerufen. 60
- [0194] Der generelle Hauptvorteil eines Laccase- und/oder Oxidoreduktasesystems enzymwirkungsverstärkenden Verbindungen (Enhancer, Mediatoren etc.) beim Einsatz in der oben beschriebenen Behandlung von Textilien (z. B. Jeansstoffe), bei einem optimaleren System als beim Stand der Technik vorhanden, liegt darin, dass man Fashion looks erzielen kann, die eine übliche Hypochlorit-Bleiche nicht ermöglicht. 65
- [0195] Die normalerweise bei Jeans-Denim benutzten Farbstoffe sind VAT Farbstoffe, wie Indigo oder Indigoabkömmlinge, wie z. B. Thioindigo, aber auch sogenannte Sulfur dyes. Durch den Einsatz solcher spezieller enzymatischer

Systeme ist es möglich (durch die hohe Spezifität solcher Systeme) bei Mischfarbensystemen wie z. B. Indigo- und Sulfurdye, nur den Indigofarbstoff zu entfärben, während der Sulfurdye nicht oxidiert wird. Dies führt in Abhängigkeit von der benutzten enzymwirkungsverstärkenden Verbindung zu nahezu jeder gewünschten Färbung des Gewebes (z. B. Grautöne etc.), die oftmals erwünscht ist.

5 [0196] Als zusätzlicher Vorteil ist zu sehen, dass die enzymatische Behandlung wesentlich schonender abläuft als die Bleiche mit Hypochlorit, was zu geringeren Faserschädigungen führt.

[0197] Beim Stone-wash-Prozess ist v. a. der ökologische Effekt von Bedeutung (auch neben der geringeren Faserschädigung durch die Enzyme), wenn man z. B. bedenkt, dass pro kg Jeans-Denim ca. 1 kg Steinschlamm durch diesen rein mechanischen Prozeß entsteht. Wie im Stand der Technik dargelegt, besteht in der Textilindustrie, hauptsächlich bei 10 gefärbten Geweben (wie z. B. Jeans-Denim) ein großer Bedarf an alternativen Bleichverfahren (zur konventionellen Hypochloritbleiche) und/oder Behandlungsverfahren als Alternative zum Stone-washing zur Erzielung des sogenannten "bleached looks", nicht zuletzt wegen der auch hier bestehenden Umweltproblematik.

[0198] Die vorliegende Erfindung hat sich nun zum Ziel gesetzt, die Nachteile der konventionellen Prozesse: Stone-washing/Bleiche nach Stone-washing oder generelle Bleiche von gefärbten und/oder ungefärbten Textilgeweben:

15 V. a. Umweltproblematik und Faserschädigungen und auch die Nachteile der bekannten Oxidoreduktase/Enhancer-Systeme (z. B. NO-Radikalbildungen etc.) und auch die der Lipase verstärkten Oxidationssysteme zu minimieren bzw. zu beheben.

[0199] Es wurde nun völlig überraschend gefunden, daß die erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidationssysteme die Performance der oben genannten Oxidoreduktase-Mediator-Systeme übertreffen und die erwähnten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Genauere Beschreibung der erfindungsmäßigen enzymatischen Oxidations und/oder Bleichsysteme in Bezug auf die verschiedenen Anwendungen

25 I) Einsatz in der Zellstoffbleiche

[0200] Die Wirksamkeit der erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichsysteme beim Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen ist häufig nochmals gesteigert, wenn neben den genannten Bestandteilen noch Mg^{2+} Ionen vorhanden sind. Die Mg^{2+} Ionen können beispielsweise als Salz, wie z. B. $MgSO_4$, eingesetzt werden. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,1–2 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 0,2–0,6 mg/g.

[0201] In manchen Fällen lässt sich eine weitere Steigerung dadurch erreichen, dass die Systeme neben den Mg^{2+} Ionen auch Komplexbildner wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintetraessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTMPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) etc. enthalten. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,2–5 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 1–3 mg.

[0202] Überraschenderweise zeigte sich ferner, dass eine saure Wäsche (pH 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5) oder Q-Stufe (pH-Wert 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5) vor bzw. nach der Behandlung mit den erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichverfahren bei manchen Zellstoffen zu einer erheblichen Kappazalerniedrigung im Vergleich zur Behandlung ohne diese spezielle Vor- bzw. Nachbehandlung führt. In der Q-Stufe werden als Chelatbildner die zu diesem Zwecke üblichen Substanzen (wie z. B. EDTA, DTPA) eingesetzt. Sie werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1%/to bis 1%/to, besonders bevorzugt 0,1%/to bis 0,5%/to eingesetzt.

[0203] Gleichzeitig können Reduktionsmittel zugegeben werden, die zusammen mit den vorhandenen Oxidationsmitteln zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials dienen.

45 [0204] Als Reduktionsmittel können Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thioverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion etc. eingesetzt werden.

[0205] Außerdem können den Systemen Radikalbildner oder Radikalfänger (Abfangen von beispielsweise OH^\cdot oder OOH^\cdot Radikalen) zugesetzt werden. Diese können das Zusammenspiel innerhalb der Red/Ox- und Radikalmediatoren verbessern.

50 [0206] Der Reaktionslösung können auch weitere Metallsalze zugegeben werden.

[0207] Diese sind im Zusammenwirken mit Chelatbildnern als Radikalbildner oder Red/Ox-Zentren wichtig. Die Salze bilden in der Reaktionslösung Kationen. Solche Ionen sind u. a. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Li^{3+} , Ce^{4+} , Al^{3+} .

55 [0208] Die in der Lösung vorhandenen Chelate können darüber hinaus als Mimicsubstanzen für bestimmte Oxidoreduktasen wie die Laccasen (Kupferkomplexe) oder für die Lignin- oder Manganperoxidasen (Hämkomplexe) dienen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die die prosthetischen Gruppen von (hier) Oxidoreduktasen simulieren und z. B. Oxidationsreaktionen katalysieren können.

[0209] Schließlich ist es auch möglich, unter Einsatz von Detergentien zu arbeiten. Als solche kommen nichtionische, anionische, kationische und amphotere Tenside in Betracht. Die Detergentien können die Penetration der Enzyme und der anderen Komponenten in die Faser verbessern.

60 [0210] Ebenso kann es für die Reaktion förderlich sein, Polysaccharide und/oder Proteine zuzusetzen. Hier sind insbesondere als Polysaccharide Glucose, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginat oder Pflanzengummis und als Proteine Gelatine und Albumin zu nennen.

[0211] Diese Stoffe dienen hauptsächlich als Schutzkolloide für die Enzyme.

65 [0212] Weitere Proteine, die zugesetzt werden können, sind Proteasen wie Pepsin, Bromelin, Papain usw. Diese können u. a. dazu dienen, durch den Abbau des im Holz vorhandenen Extensins (hydroxyprolinreiches Protein) einen besseren Zugang zum Lignin zu erreichen.

[0213] Als weitere Schutzkolloide kommen Aminosäuren, Einfachzucker, Oligomierzucker, PEG-Typen der verschie-

densten Molekulargewichte, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane in Frage.

[0214] Weiterhin können dem erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichsystemen Stoffe zugesetzt werden, die die Hydrophobizität des Reaktionsmilieus verstärken und somit quellend auf das Lignin in den Fasern wirken und somit dessen Angreifbarkeit erhöhen.

[0215] Solche Stoffe sind z. B. Glycole wie: Propylenglycol, Ethylenglycol, Glycolether wie: Ethylenglycoldimethylether etc. aber auch Lösungsmittel wie z. B. Alkohole wie: Methanol, Ethanol, Butanol, Amyl-alkohol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Chlorhydrin, Phenole wie: Phenol, Methyl- und Methoxyphenole, Aldehyde wie: Formaldehyd, Chloral, Mercaptane wie: Butylmercaptan, Benzylmercaptan, Thioglycolsäure, Organische Säuren wie: Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Amine wie Ammoniak, Hydrazin, Hydrotrope Lösungsmittel wie: z. B. konz. Lösungen von Natriumbenzoat, Sonstige wie: Benzole, Pyridine, Dioxan, Acetessigsäureethylester, andere basische Lösungsmittel wie OH⁻/H₂O, bzw. OH⁻/Alkohole u. a. 5 10

[0216] Die erfindungsgemäßen Verfahren können nicht nur bei der Delignifizierung (Bleiche) von Sulfat-, Sulfit-, Organosolv-, o. a. Zellstoffen und von Holzstoffen eingesetzt werden, sondern auch bei der Herstellung von Zellstoffen allgemein, sei es aus Holz- oder Einjahrespflanzen, wenn eine Defibrillierung durch die üblichen Kochverfahren (verbunden eventuell mit mechanischen Verfahren oder Druck), d. h. eine sehr schonende Kochung bis zu Kappazahlen, die im Bereich von ca. 50–120 Kappa liegen können, gewährleistet ist. 15

[0217] Bei der Bleiche von Zellstoffen wie auch bei der Herstellung von Zellstoffen kann die Behandlung mit den erfindungsmäßigen Oxidations und Bleichsystemen einmalig erfolgen oder mehrfach wiederholt werden, entweder vor und/oder nach Wäsche und Extraktion des behandelten Stoffes mit NaOH etc. oder ohne diese Zwischenschritte aber auch vor und/oder nach Vor- und/oder Nachbehandlungsschritten wie Saurer Wäsche, Q-Stufen, alkalisches leaching, Bleichstufen: wie Peroxidbleichen, O₂-verstärkte Peroxidstufen, Druckperoxidstufen, O₂-Delignifizierung, Cl₂-Bleiche, ClO₂-Bleiche, Cl₂/ClO₂-Bleiche, Persäurebleichstufen, Persäureverstärkte O₂-Bleiche/Peroxidbleiche, Ozonbleiche, Dioxiranbleiche, reduktive Bleichstufen, andere Behandlungen wie: Quellstufen, Sulfonierungen, NO/NO₂-Behandlungen, Nitrosylschwefelsäurebehandlung, Enzymbehandlungen wie z. B. Behandlungen mit Hydrolasen wie Cellulasen und/oder Hemicellulasen (z. B. Xylanase, Mannanase etc.) und/oder Amylasen und/oder Pektinasen und/oder Proteinasen und/oder Lipasen und/oder Amidasen und/oder Oxidoreduktasen wie z. B. Laccasen und/oder Peroxidasen etc. bzw. mehreren kombinierten Behandlungen erfolgen. 20 25

[0218] Dies führt zu noch wesentlich weiter reduzierbaren Kappawerten und zu erheblichen Weißsteigerungen. Ebenso kann vor der Behandlung mit den erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichsystemen eine O₂-Stufe eingesetzt werden oder auch wie bereits erwähnt eine saure Wäsche oder Q-Stufe (Chelatstufe) ausgeführt werden. 30

[0219] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Peroxynitritbildung

Enzymatische Bleiche von Softwood O₂-delignifiziert (Sulfatzellstoff)

[0220] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben: 40

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 3 kg/to Nitrit, 6 kg/to Glukose und 2.4 kg/to H₂O₂ (30%ige Ware) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt, dass nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4.5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit 5 g/to Stoff GOD (crude/Asperg. niger) versetzt. 45

[0221] Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

[0222] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetzer gemixt.

[0223] Danach wird der Stoff in ein auf 50°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4 Stunden inkubiert. 50

[0224] Danach wird der Stoff über einem Nyonsieb (30 µm) gewaschen und 1.5 Stunden bei 70°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

[0225] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

[0226] Es konnte eine Delignifizierung von 33% erreicht werden. 55

Beispiel 2

Ferrocen/GOD/Glukose-Behandlung

Enzymatische Bleiche von Softwood O₂-delignifiziert (Sulfatzellstoff)

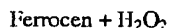
[0227] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben: 60

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 125 g/to Ferrocen und 5 kg/to Glukose unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt, dass nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4.2 resultiert. 65

B) 5 ml Leitungswasser werden mit 5 g/to GOD (crude/Asperg. niger) versetzt.

- [0228] Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.
 [0229] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneteter gemixt.
 [0230] Danach wird der Stoff in ein auf 55°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4
 5 Stunden inkubiert.
 [0231] Danach wird der Stoff über einem Nygonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und
 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.
 [0232] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
 [0233] Die Delignifizierung betrug 34%.

Beispiel 3



Enzymatische Bleiche von Softwood O₂-delignifiziert (Sulfatzellstoff)

[0234] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂-delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen
 gegeben:

A) 25 ml Leitungswasser werden mit 125 g/to Ferrocen und 5 kg/to H₂O₂ (30%ige Ware) unter Rühren versetzt,
 der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt, dass nach Zugabe des Zellstoffs pH 4.2 resul-
 tiert.

[0235] Es wird auf 33 ml aufgefüllt.

[0236] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneteter gemixt.

[0237] Danach wird der Stoff in ein auf 55°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4
 25 Stunden inkubiert.

[0238] Danach wird der Stoff über einem Nygonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und
 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

[0239] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

[0240] Die Delignifizierung betrug 28%.

Beispiel 4

Delignifizierung mit Organosulfonsäuren/GOD/Glukose/Aceton

Enzymatische Bleiche von Softwood O₂-delignifiziert (Sulfatzellstoff)

[0241] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂-delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösun-
 40 gen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 2 kg/to Diazald, 5 kg/to Glukose und 5 kg/to Aceton unter Rühren versetzt,
 der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt, dass nach Zugabe des Zellstoffs und des En-
 45 zyms pH 7 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit 5 g/to GOD (crude/Asperg. niger) versetzt.

[0242] Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

[0243] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneteter gemixt.

[0244] Danach wird der Stoff in ein auf 45°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4
 50 Stunden inkubiert.

[0245] Danach wird der Stoff über einem Nygonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und
 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

[0246] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

[0247] Die Delignifizierung betrug 32%.

Beispiel 5

Behandlung mit aktiviertem Sulfit/HOS-system/HRP

Enzymatische Bleiche von Softwood O₂-delignifiziert (Sulfatzellstoff)

[0248] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂-delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösun-
 60 gen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 5 kg/to Sulfit, 1.2 kg/to Fettsäure Na-oleat, 5 kg/to Aceton und 1.2 kg/to
 H₂O₂ (30%ige Ware) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit Schwefelsäure und/oder Natronlauge so eingestellt,
 dass nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit 20 g /to Lipase (crude/Asperg. niger) und 5 g/to HRP versetzt.

- [0249] Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.
 [0250] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.
 [0251] Danach wird der Stoff in ein auf 45°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4 Stunden inkubiert.
 [0252] Danach wird der Stoff über einem Nyonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.
 [0253] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
 [0254] Die Delignifizierung betrug 30%.

Zusatz von weiteren Faktoren zu den erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichsystemen

- [0255] Für alle genannten Applikationen können den erfindungsgemäßen Oxidations und Bleichsystemen die aus den Anmeldungen DE 198 21 263.1 und DE 198 20 947.9 bzw. PCT/DE 98/01313 bekannten Komponenten der enzymatischen Oxidationssysteme mit enzymwirkungsverstärkenden Verbindungen zugesetzt werden, enthaltend:

- a) mindestens einen Oxidationskatalysator, insbesondere bevorzugt Enzyme wie Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur: Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24–154), besonders bevorzugt: Cellobiose: oxigen-1-oxidoreductase (Cellobiose oxidase) 1.1.3.25, Cellobiose: quinone-1-oxidoreductase 1.1.5.1, Bilirubinoxidase 1.3.3.5, Cytochromoxidase 1.9.3, Oxigenasen, Lipoxigenasen 1.13, 1.14, Superoxiddismutase 1.15.11, Ferrioxidase, z. B. Ceruloplasmin 1.16.3.1, und insbesondere bevorzugt Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD⁺, NADP⁺ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor besonders bevorzugt.
 Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind. Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxidase (1.11.1.7) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan Peroxidase (1.11.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).
 b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
 c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole) und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe.

- [0256] Diese erfindungsgemäßen enzymatischen Oxidationssysteme enthalten mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, Peroxid-Verbindungen wie H₂O₂, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoessäure, Perchlorsäure, Perverbindungen wie Perborate, Percarbonate, Persulfate oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH-Radikal, OOH-Radikal, OH⁺-Radikal, Superoxid (O₂⁻), Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Singulett-Sauerstoff, Ozonid (O₃⁻), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

- [0257] Im folgenden ist an Hand eines Beispiels für die enzymatische Zellstoffbleiche die für manche Zellstoffsorten mögliche Performanceverbesserung durch die Kombination der erfindungsmäßigen Oxidations- und Bleichsysteme und den oben beschriebenen enzymatischen Oxidationssystemen mit enzymwirkungsverstärkenden Verbindungen dargestellt:

Beispiel 6

Nitrit/HOS-system/Laccase

Enzymatische Bleiche von Softwood (Sulfatzellstoff)

- [0258] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

- A) 20 ml Leitungswasser werden mit 5 kg/to Nitrit, 1.2 kg/to H₂O₂ (30%ige Ware), 1.2 kg/to Na-oleat und 1 kg/to Violursäure unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H₂SO₄-Lsg. so eingestellt, dass nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4.5 resultiert.
 B) 5 ml Leitungswasser werden mit 5 g/to Lipase (crude/ Asperg. niger), 5 g/to Laccase (crude/ Trametes) versetzt.

- [0259] Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

- [0260] Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.
 [0261] Danach wird der Stoff in ein auf 50°C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben und unter Normaldruck für 1–4 Stunden inkubiert.
 [0262] Danach wird der Stoff über einem Nyloonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.
 [0263] Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
 [0264] Die Delignifizierung betrug 43%.

Appendix I

- [0265] Appendix I zeigt die Verbindungen von erfindungsgemäß als Zusatz zu den erfindungsgemäßen Oxidations- und Bleichsystemen einsetzbaren Mediatoren/(NO-, NOH- und HNR-OH-Verbindungen) und andere Verbindungen, die zusammen mit Oxidoreduktasen angewendet werden, wie z. B.:
 [0266] Hydroxylamine. (Offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) wie Verbindungen, d. h. Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze bevorzugt folgende Verbindung:
 1-Hydroxybenzotriazol.
 [0267] Weiterhin bevorzugt Verbindungen (cyclische N-Hydroxyverbindungen) wie:
 N-Hydroxy-phthalimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate,
 N-Hydroxymaleimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate,
 N-Hydroxy-Naphthalsäureimide sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate,
 N-Hydroxysuccinimide und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate,
 wie z. B.:
 N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,
 N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,
 N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid,
 N-Hydroxymaleimid, Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid,
 N-1-Hydroxysuccinimid, N-1-Hydroxyweinsäureimid,
 N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid,
 exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,
 N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,
 N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid,
 N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz und
 N-Hydroxyglutarimid.
 [0268] Weiterhin bevorzugt sind Oxime wie:
 1-Methylviolursäure, 1,3 Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.
 Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester oder Salze.
 [0269] Ebenso bevorzugt sind Verbindungen aus der Klasse der N-Aryl-N-Hydroxy-Amide und Verbindungen wie Nitroxyl-Radikale/Nitroxide.
 [0270] Besonders bevorzugt sind Hydrazide, cyclische Hydrazide, Urazole und Phthalhydrazide, Imide, cyclische Imide, Derivate des Hydantoins und Oxokohlenstoffe wie:
 Quadratsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure.

Patentansprüche

1. Oxidations und/oder Bleichsysteme bestehend aus einer:
 A) enzymatisch Peroxid oder Superoxid oder andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) generierenden Komponente, das diese (ROS) langsam und kontinuierlich zur Verfügung stellt und
 B) einer speziellen Precursor-Komponente, die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt, wobei die spezielle Precursor-Komponente in (B) aus entweder:
 1) speziellen Verbindungen besteht, die enzymatisch oder in situ NO, NO⁺ oder NO⁻ freisetzen können, welche mit (A) reaktive Stickstoffspezies (RNS) bilden wie z. B. Peroxynitrite oder die entsprechende protonierte Säureform oder:
 2) aus Dicyclopentadienyl Übergangsmetall-Komplexen besteht, die das durch (A) zur Verfügung gestellte Peroxid aktivieren können oder:
 3) aus speziellen Organosulfonsäuren oder aktiviertem Sulfit besteht, welche in Verbindung mit (A) und Ketonen z. B. Dioxirane generieren können
 2. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Enzyme Oxidasen mit O₂ als Akzeptor der Klasse 1.1.3 wie: Malate Oxidase 1.1.3.3, Glukose Oxidase (GOD) 1.1.3.4, Hexose oxidase 1.1.3.5, Cholesterol Oxidase 1.1.3.6, Aryl-alkohol Oxidase 1.1.3.7, L-Gluconolacton oxidase 1.1.3.8, Galactose Oxidase 1.1.3.9, Pyranose Oxidase 1.1.4.10, L-Sorbose oxidase 1.1.3.11, Alkohol oxidase 1.1.3.12, Choline Oxidase 1.1.3.17, Sekundäre Alkohol Oxidase 1.1.3.18, Glycerin-3-phosphat Oxidase 1.1.3.21, Xanthin Oxidase 1.1.3.22, Thiamin Oxidase 1.1.3.23, L-Galactonolacton Oxidase 1.1.3.24, Cellobiose Oxidase 1.1.3.25, Hydroxyphytanat Oxidase 1.1.3.27, N-Acetylhexosamin Oxidase 1.1.3.29, Polyvinyl-alkohol Oxidase 1.1.3.30 und Methanol Oxidase 1.1.3.31 sind.
 3. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymsystem zur Generierung von Peroxid GOD/Glukose ist.

4. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als generierendes System zur Verfügungstellung von Superoxid das Hydrolase (v. a. Lipase) medierte Oxidations System (HOS-System) ist.
5. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das generierende System zur Verfügungstellung von Superoxid, das HOS-system, aus Fettsäuren (gesättigt, ungesättigt, mehrfach ungesättigt) oder Fetten oder anderen Estern, aus Peroxid und Ketonen besteht. 5
6. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass das generierende System zur Verfügungstellung von Superoxid, das HOS-system, als Additiv zur Bildung von Superoxid Phenole und/oder Hydrochinone enthält und keine Ketone.
7. Sauerstoffspezies generierende enzymatische Komponente (A) nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das generierende System zur Verfügungstellung von Superoxid, das HOS-system, Enzyme aus der Klasse 3 (Hydrolasen) 3.1, 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 und 3.1.7 enthält wie: 10
Carboxylester-Hydrolasen (3.1.1), Thiolesterhydrolasen (3.1.2), Phosphor-Monester-Hydrolasen (Phosphatasen) (3.1.3), Phosphorsäure Diester Hydrolasen (3.1.4), Diphosphorsäure-Monoester-Hydrolasen (3.1.7) und v. a. 3.1.1.3, Lipasen (Triacylglycerin Lipasen, Triglycerinacylhydrolasen), 3.5.1.4 Amidasen, 3.5 Acylasen und 3.4 Proteasen. 15
8. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus speziellen Verbindungen besteht wie:
organische Nitrate/Nitrite, NONOate, C-nitroso Verbindungen, Oxime, Sidnonimine und verwandte Verbindungen, 20
Oxadiazoles, Sulfohydroxamsäuren, Hydroxylamines, anorganische NO donors wie Na-azide, Na-Nitrite, Nitrosyl hydrogensulfate, etc., die enzymatisch oder in situ NO, NO⁺ oder NO⁻ freisetzen können, welche mit Komponente (A) reaktive Stickstoffspezies (RNS) bilden wie z. B. Peroxynitrit oder die entsprechende protonierte Säureform.
9. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexen besteht, die das durch Komponente (A) zur Verfügung gestellte Peroxid aktivieren können. 25
10. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das für die Aktivierung durch die Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexen durch Komponente (A) zur Verfügung gestellte Peroxid durch GOD/Glukose bereitgestellt wird. 30
11. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe Ferrocen oder Ferrocenderivate enthält.
12. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, 9, 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe Ferrocen oder Ferrocenderivate und zusätzlich Laccasemediatoren des NO-, des NOH-, oder des NRNOH-Typs enthält. 35
13. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe Ferrocen oder Ferrocenderivate und zusätzlich Sulfit-, Sulfat-, oder Persulfatanionen enthält. 40
14. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus speziellen Organosulfonsäuren oder aktiviertem Sulfit besteht, welche in Verbindung mit (A) und Ketonen z. B. Dioxirane generieren können. 45
15. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass die speziellen Organosulfonsäuren Verbindungen sind wie:
Phthalsulfathiazol, Cyclohexansulfaminsäure-Na-salz, 2-Indanyl-p-toluenesulfonat, Sulfathiazol Na-Salz, 6-Ethoxy-2-benzothiazolsulfonamid, 2-Nitrobenzensulfonamid, 4-Toluenesulfonyl-(4-nitroanilide), Sulfisomidine, p-Toluenesulfonyl Hydrazid, Sulfaguanidin, Saccharin, Acesulfame K, Sulfamidsäure, N-p-Toluenesulfonylimidazol, N-(2-Nitrophenylthio)saccharin, Diazald, Sulfamethazin, Sulfisoxazol, Sulfacetamid, Sulfamethoxazol, (-)-N-(Phenylsulfonyl)-glutaminsäure, N'-Acetylsulfanilamid-Na-Salz, Benzolsulfonsäureamid, 4-(Phenylsulfonyl)-2-azetidinon, Sulfadiazin, Sulfamethazin, 1,1'-Sulfonyldiimidazol, Sulfaphenazol, 4-Acetamidobenzenesulfonsäure, N-Cyclohexyl-P-Toluenesulfonamid, Ethyl O-Mesitylsulfonylacetohydroxamat, 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-3-Nitro-1,2,4-Triazol, 1-(P-Tosyl)-3,4,4-Trimethylimidazolidin, 8-(Tosyl-amino) quinoline, 1-(Phenylsulfonyl)1H-Benzotriazol, Hydroxybenzenesulfonamid, Ammoniumsulfamat, N1-Acetylsulfonamid-Na-Salz, 2,4,6-Trimethylbenzenesulfonyl Hydrazid, 1-(2-Mesitylenesulfonyl)-1H-1,2,4-triazol, 1-Tosylimidazol, Schwefeltrioxid Pyridin Komplex, Methansulfonsäureanhydrid, Taurin, 1,4-Butansulton. 50
16. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aktivierte Sulfit, welches in Verbindung mit (A) und Ketonen z. B. Dioxirane generieren kann, durch die Reaktion mit Peroxidase oder Laccase aktiviert wird. 55
17. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass das durch Peroxidase oder Laccase aktivierte Sulfit in Verbindung mit durch (A) zur Verfügung gestelltem Superoxid, Peroxomonosulfatanionen bilden kann, die mit Ketonen Dioxirane generieren können. 60
18. Precursor-Komponente (B), die entweder enzymatisch gebildet wird oder eine oxidierbare oder in Bezug auf (A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass das durch Peroxidase oder Laccase aktivierte Sulfit in Verbindung mit durch (A) zur Verfügung gestelltem Superoxid, Peroxomonosulfatanionen bilden kann, die mit Ketonen Dioxirane generieren können. 65

(A) reaktive Verbindung darstellt nach Anspruch 1, 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass das durch (A) zur Verfügung gestellte Superoxid, welches mit aktiviertem Sulfit Peroxomonosulfat anionen bilden kann, durch das HOS-System + Phenolen gebildet wird.

19. Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Systeme enzymatische Oxidationssysteme mit enzymwirkungsverstärkenden Verbindungen zugesetzt werden können, enthaltend:

- a) mindestens einen geeigneten Oxidationskatalysator
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Amide wie z. B. Hydrazide oder 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione (Urazole) und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Imide wie z. B. Hydantoine und/oder mindestens einen Mediator aus der Gruppe der Oxokohlenstoffe.

20. Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationskatalysatoren Enzyme wie Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 eingesetzt werden, bevorzugt:

Cellulose: oxigen-1-oxidoreductase (Cellulose oxidase) (1.1.3.25), Cellulose: quinone-1-oxidoreductase (1.1.5.1), Bilirubinoxidase (1.3.3.5), Cytochromoxidase (1.9.3), Oxigenasen, Lipoxigenasen (1.13, 1.14), Superoxiddismutase (1.15.11), Ferrioxidase, z. B. Ceruloplasmin (1.16.3.1),
 1.10, wie Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2),
 1.11., wie Cytochrom-C Peroxidase (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), Peroxidase (1.11.1.7) Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), Chlorid Peroxidase (1.11.1.10), L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), Mangan Peroxidase (1.11.1.13), Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin Peroxidase) (1.11.1.14).

21. Oxidations- und Bleichsystem nach Anspruch 1, 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationskatalysatoren bevorzugt Enzyme wie Laccasen und/oder Peroxidasen eingesetzt werden.

22. Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1, 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Oxidationsmittel, bevorzugt Luft, Sauerstoff, Ozon, Peroxidverbindungen wie:

H₂O₂, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perverbindungen wie: Perborate, Percarbonate, Persulfate oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH-Radikal, OOH-Radikal, OH⁺-Radikal, Superoxid (O₂⁻), Dioxygenylkation (O₂⁺), Singuletsauerstoff Ozonid (O₃⁻), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikal eingesetzt werden.

23. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 22, in einem Verfahren zur Delignifizierung und/oder Veränderung und/oder Bleiche von Zellstoffen aus Holz und Einjahrespflanzen und Holzstoffen und Deinkstoffen, wobei die Reaktion der Oxidations und Bleichsysteme in einem pH-Bereich von pH 3 bis 11, vorzugsweise pH 3 bis 9, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, bei einer Stoffdichte von 0.5 bis 40%, bevorzugt 4 bis 15% in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis leichtem O₂-Überdruck (bis 2 bar) durchgeführt wird und die GOD-Konzentration, die Lipase, Laccase- und Peroxidase-Konzentration im Bereich von 2–50 g (crude) pro Tonne Zellstoff, die Fettsäure oder Fett in einem Bereich von 0.5 bis 5 kg pro Tonne und Phenole im Bereich von 0.2 bis 5 kg/Tonne Zellstoff, Ferrocen im Bereich von 0.1 bis 2 kg, Organosulfonsäuren im Bereich von 0.5 bis 5 kg, Sulfit im Bereich von 0.5 bis 10 kg, Sulfate, Persulfate, NO-, NOH- und HRNOH-Verbindungen im Bereich von 0.5 bis 5 kg, NO-Precursor im Bereich von 0.5 bis 5 kg pro Tonne Zellstoff eingesetzt werden.

24. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 23, in einem Verfahren zur Delignifizierung und/oder Veränderung und/oder Bleiche von Zellstoffen aus Holz und Einjahrespflanzen und Holzstoffen und Deinkstoffen, wobei vor und/oder nach der Reaktion des Enzym-Komponenten-Systems eine saure Wäsche oder Q-Stufe eingesetzt wird und daß die saure Wäsche bei 60–120°C, bei pH 2 bis 5.5, für 30–90 min und 4–20% Stoffdichte durchgeführt wird und dass die Q-Stufe mit 0.05–1%, vorzugsweise 0.2 bis 0.5% Chelatbildner, bei 60–100°C, bei pH 2 bis 5.5, für 30–90 min und 4–20% Stoffdichte durchgeführt wird.

25. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 24, in einem Verfahren zur Delignifizierung und/oder Veränderung und/oder Bleiche von Zellstoffen aus Holz und Einjahrespflanzen und Holzstoffen und Deinkstoffen, wobei für die saure Wäsche und die Q-Stufe 1 Std., 60–90°C, pH 2 bis 5 und 10% Stoffdichte eingehalten werden.

26. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 25, in einem Verfahren zur Delignifizierung und/oder Veränderung und/oder Bleiche von Zellstoffen aus Holz und Einjahrespflanzen und Holzstoffen und Deinkstoffen, wobei es vor oder nach jeder möglichen Behandlung des Zellstoffes, sei es Kochverfahren, Bleichstufen oder andere Vor- und/oder Nachbehandlungen in Ein- oder Mehrzahl eingesetzt werden können, wie alkalisches leaching, alkalische Extraktion, Wäsche, Saure Behandlung, Q-Stufe, O₂-Delignifizierungsstufe, Peroxidbleichstufe, O₂-unterstützte Peroxidstufe, Druckperoxidstufe, Persäurestufe, persäureunterstützte O₂- bzw. Peroxidstufe, Ozonbleichstufe, Dioxiranstufe, Polymetoxalat-Stufe Cl-Delignifizierungsstufe, ClO₂-Bleichstufe, Cl/ClO₂-Bleichstufe, reduktive Bleichstufen, Sulfonierungsstufen, NO/NO₂-Behandlungen, Nitrosylschwefelsäure-Behandlung, Quellstufen, Enzymbehandlungen wie z. B. Behandlungen mit Hydrolasen wie Cellulasen und/oder Hemicellulasen (z. B. Xylanase, Mannanase etc.) und/oder Pektinasen und/oder Proteinasen und/oder Lipasen und/oder Amidasen und/oder Oxidoreduktasen wie z. B. Laccasen und/oder Peroxidasen etc. bzw. mehrere kombinierte Behandlungen.

27. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 26, in einem Verfahren zur Delignifizierung

DE 101 26 988 A 1

rung und/oder Veränderung und/oder Bleiche von Zellstoffen aus Holz und Einjahrespflanzen und Holzstoffen und Deinkstoffen, wobei es in mehreren Stufen durchgeführt wird, wobei zwischen jeder Stufe eine Wäsche oder eine Wäsche und eine Extraktion mit Lauge oder weder Wäsche noch Extraktion stattfindet.

28. Verwendung der Oxidations- und Bleichsysteme nach Anspruch 1 bis 27, für den Einsatz in der Zellstoffdelignifizierung Bleiche, dem Einsatz bei der Behandlung von v. a. Holzstoffabwässern der Papierindustrie und Abwässer anderer Industriezweige, für den Einsatz bei der Herstellung von Ligninlösungen oder Gelen, von entsprechenden Bindern/Klebern und von Holzverbundstoffen, für den Einsatz als enzymatisches Deinksystem, für den Einsatz als Oxidationssystem bei der organischen Synthese für den Einsatz als Bleichmittel in Waschmitteln, für den Einsatz in der Beiche/Entfärbung von Textilgeweben und für den Einsatz bei der Verflüssigung von Kohle.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -